

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Satoko Shitagaki et al.                      Art Unit : Unknown  
Serial No. : New Application                              Examiner : Unknown  
Filed : November 13, 2003  
Title : QUINOXALINE DERIVATIVES, ORGANIC SEMICONDUCTOR DEVICE  
AND ELECTROLUMINESCENT DEVICE (AS AMENDED)

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

**TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT UNDER 35 USC §119**

Applicants hereby confirm their claim of priority under 35 USC §119 from the following application:

**Japan Application No. 2002-329251 filed November 13, 2002**

A certified copy of the application from which priority is claimed is submitted herewith.

Please apply any charges or credits to Deposit Account No. 06-1050.

Respectfully submitted,

Date: November 13, 2003

  
\_\_\_\_\_  
John F. Hayden  
Reg. No. 37,640

**Customer No. 26171**  
Fish & Richardson P.C.  
1425 K Street, N.W., 11th Floor  
Washington, DC 20005-3500  
Telephone: (202) 783-5070  
Facsimile: (202) 783-2331

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 1 月 1 3 日  
Date of Application:

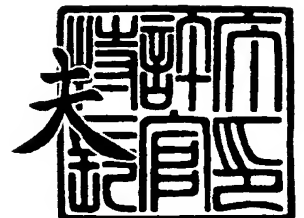
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 2 9 2 5 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 2 9 2 5 1 ]

出 願 人                      株式会社半導体エネルギー研究所  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月    2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 1 6 4 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 P006725

【提出日】 平成14年11月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

【氏名】 下垣 智子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

【氏名】 山崎 寛子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

【氏名】 瀬尾 哲史

【特許出願人】

【識別番号】 000153878

【氏名又は名称】 株式会社半導体エネルギー研究所

【代表者】 山崎 舜平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002543

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】 明細書

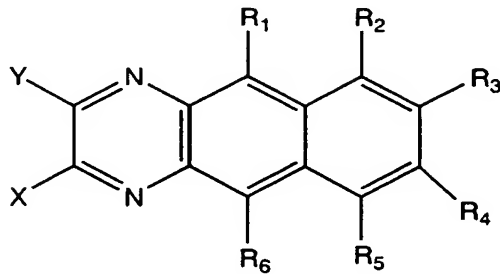
【発明の名称】 キノキサリン誘導体、有機半導体素子および電界発光素子

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式〔化 1〕で表されるキノキサリン誘導体。

## 【化 1】

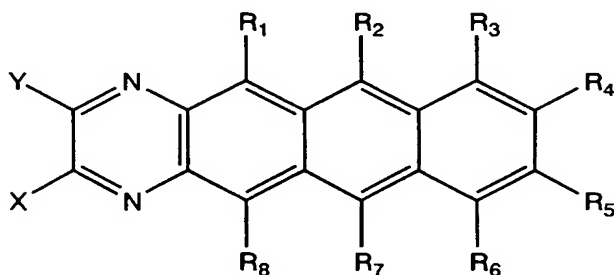


(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R6は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシ基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

## 【請求項 2】

一般式〔化 2〕で表されるキノキサリン誘導体。

## 【化 2】



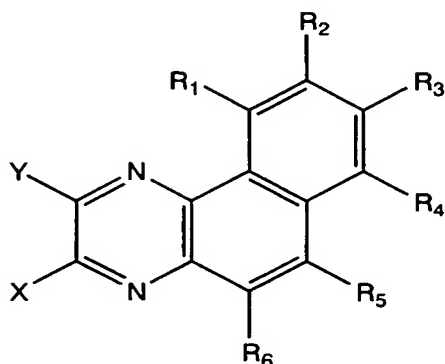
(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R8は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アル

コキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

【請求項 3】

一般式 [化 3] で表されるキノキサリン誘導体。

【化 3】

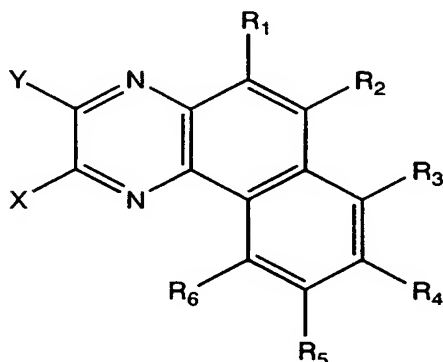


(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R6は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

【請求項 4】

一般式 [化 4] で表されるキノキサリン誘導体。

【化 4】



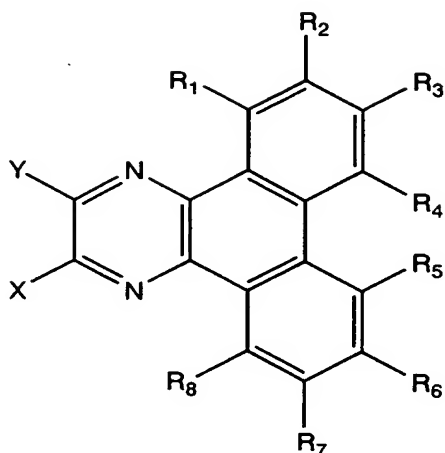
(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R6は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を

示す。)

【請求項 5】

一般式【化 5】で表されるキノキサリン誘導体。

【化 5】



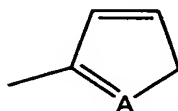
(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R8は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシ基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかーにおいて、

一般式【化 6】で表される前記複素環残基を含むキノキサリン誘導体。

【化 6】

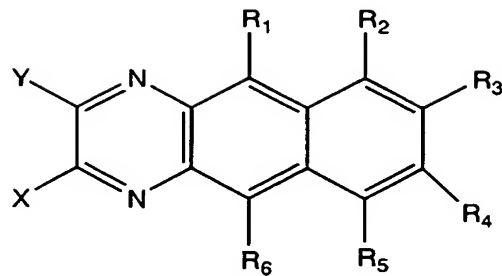


(式中、AはSまたはOを示す。)

【請求項 7】

一般式【化 7】で表されるキノキサリン誘導体を用いた有機半導体素子。

## 【化 7】

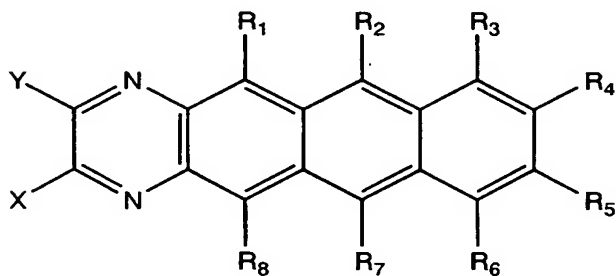


(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R6は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

## 【請求項 8】

一般式【化 8】で表されるキノキサリン誘導体を用いた有機半導体素子。

## 【化 8】

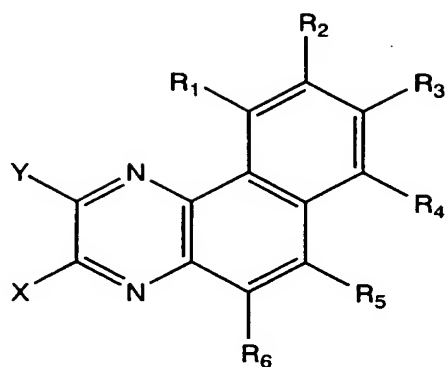


(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R8は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

## 【請求項 9】

一般式【化 9】で表されるキノキサリン誘導体を用いた有機半導体素子。

## 【化 9】

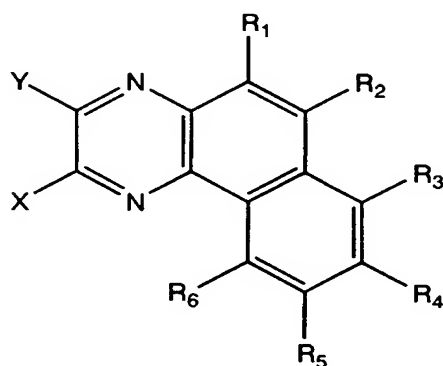


(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R6は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

## 【請求項 10】

一般式【化 10】で表されるキノキサリン誘導体を用いた有機半導体素子。

## 【化 10】



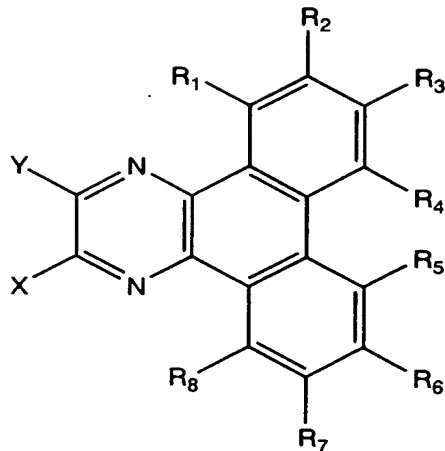
(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R6は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

## 【請求項 11】

一般式【化 11】で表されるキノキサリン誘導体を用いた有機半導体素子。



## 【化 1 1】



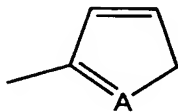
(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R<sub>1</sub>～R<sub>8</sub>は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

## 【請求項 1 2】

請求項 7 乃至請求項 1 1 のいずれかーにおいて、

一般式【化 1 2】で表される前記複素環残基を含むキノキサリン誘導体を用いた有機半導体素子。

## 【化 1 2】

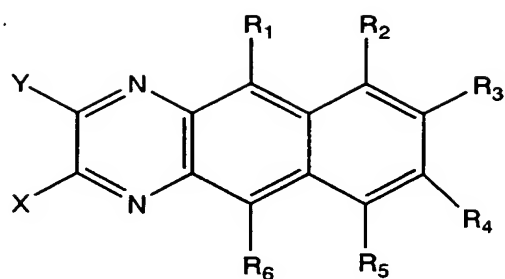


(式中、AはSまたはOを示す。)

## 【請求項 1 3】

一般式【化 1 3】で表されるキノキサリン誘導体を電子輸送性材料として用いたことを特徴とする電界発光素子。

## 【化 1 3】

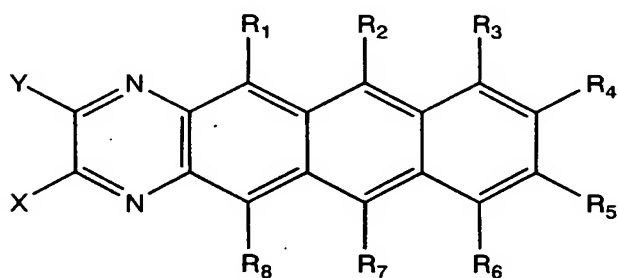


(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R6は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

## 【請求項 1 4】

一般式【化 1 4】で表されるキノキサリン誘導体を電子輸送性材料として用いたことを特徴とする電界発光素子。

## 【化 1 4】



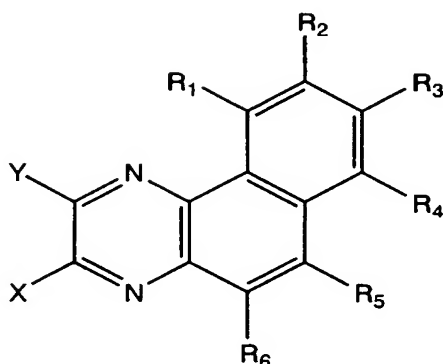
(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R8は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

## 【請求項 1 5】

一般式【化 1 5】で表されるキノキサリン誘導体を電子輸送性材料として用い

たことを特徴とする電界発光素子。

【化15】

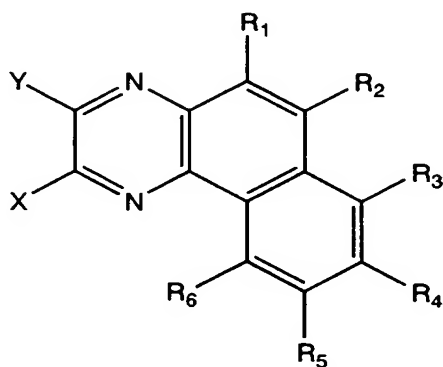


(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R6は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

【請求項16】

一般式【化16】で表されるキノキサリン誘導体を電子輸送性材料として用いたことを特徴とする電界発光素子。

【化16】

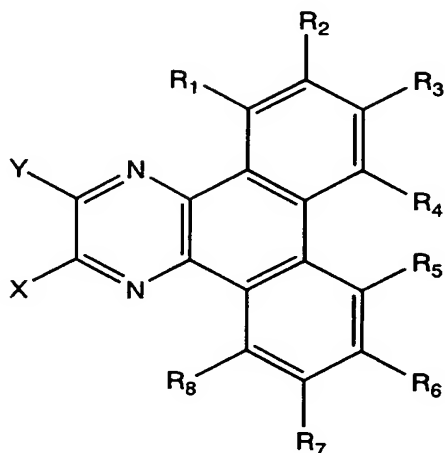


(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R6は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

【請求項17】

一般式〔化17〕で表されるキノキサリン誘導体を電子輸送性材料として用いたことを特徴とする電界発光素子。

【化17】



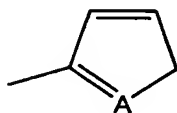
(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R8は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

【請求項18】

請求項13乃至請求項17のいずれか一において、

一般式〔化18〕で表される前記複素環残基を含むキノキサリン誘導体を電子輸送性材料として用いたことを特徴とする電界発光素子。

【化18】



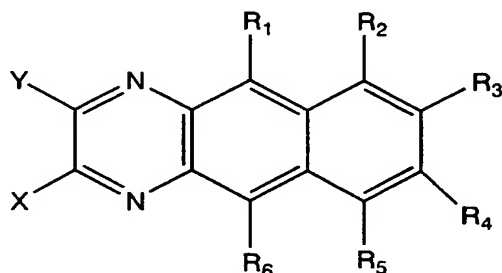
(式中、AはSまたはOを示す。)

【請求項19】

一般式〔化19〕で表されるキノキサリン誘導体およびゲスト材料を含む発光

層を有することを特徴とする電界発光素子。

【化 19】

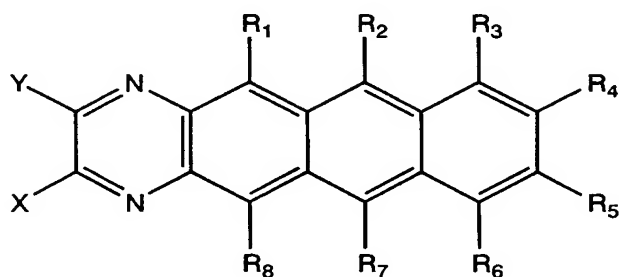


(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R6は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

【請求項 20】

一般式 [化 20] で表されるキノキサリン誘導体およびゲスト材料を含む発光層を有することを特徴とする電界発光素子。

【化 20】

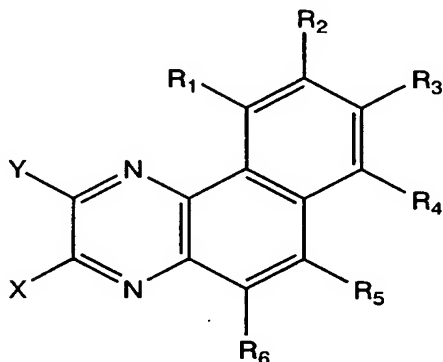


(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R8は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

【請求項 21】

一般式〔化 2 1〕で表されるキノキサリン誘導体およびゲスト材料を含む発光層を有することを特徴とする電界発光素子。

【化 2 1】

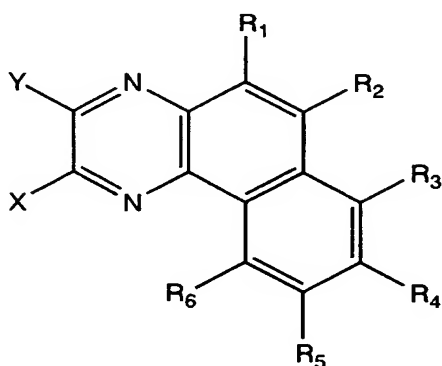


(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R6は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

【請求項 2 2】

一般式〔化 2 2〕で表されるキノキサリン誘導体およびゲスト材料を含む発光層を有することを特徴とする電界発光素子。

【化 2 2】

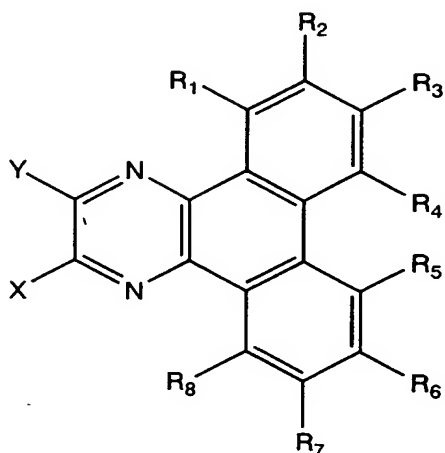


(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R6は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

## 【請求項 23】

一般式〔化 23〕で表されるキノキサリン誘導体およびゲスト材料を含む発光層を有することを特徴とする電界発光素子。

## 【化 23】



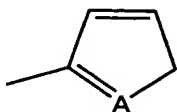
(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R8は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシ基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

## 【請求項 24】

請求項 19 乃至請求項 23 のいずれか一において、

一般式〔化 24〕で表される前記複素環残基を含むキノキサリン誘導体およびゲスト材料を含む発光層を有することを特徴とする電界発光素子。

## 【化 24】



(式中、AはSまたはOを示す。)

## 【請求項 25】

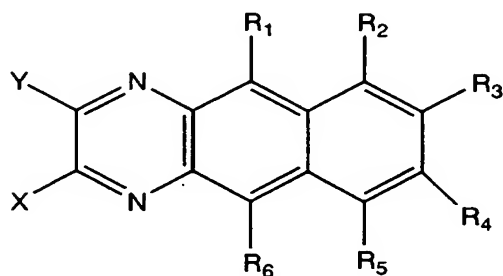
請求項 19 乃至 24 のいずれかーにおいて、

前記ゲスト材料は、燐光性物質であることを特徴とする電界発光素子。

【請求項 26】

一般式 [化 25] で表されるキノキサリン誘導体をホールブロッキング性材料として用いたことを特徴とする電界発光素子。

【化 25】

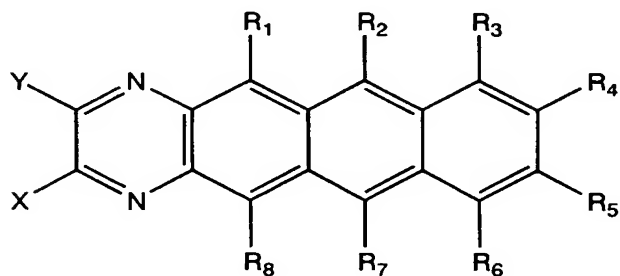


(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R6は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

【請求項 27】

一般式 [化 26] で表されるキノキサリン誘導体をホールブロッキング性材料として用いたことを特徴とする電界発光素子。

【化 26】



(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置

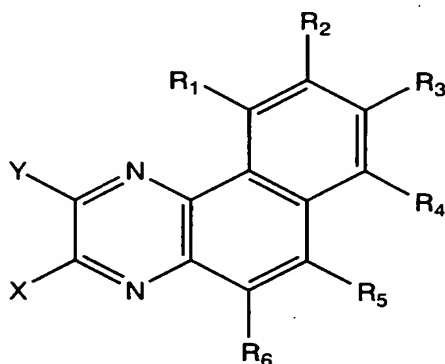


換の複素環残基を示し、R1～R8は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

【請求項 28】

一般式〔化27〕で表されるキノキサリン誘導体をホールブロッキング性材料として用いたことを特徴とする電界発光素子。

【化27】

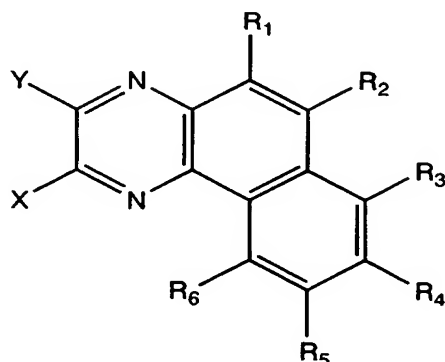


(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R6は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

【請求項 29】

一般式〔化28〕で表されるキノキサリン誘導体をホールブロッキング性材料として用いたことを特徴とする電界発光素子。

【化28】

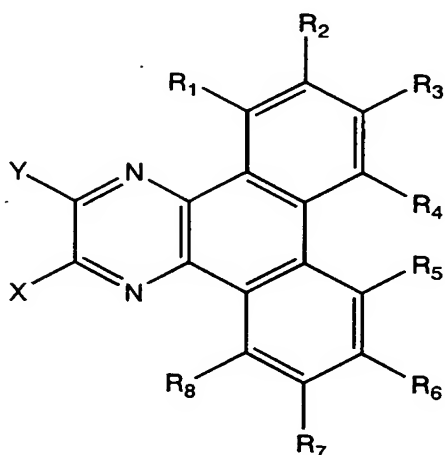


(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R6は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

【請求項30】

一般式〔化29〕で表されるキノキサリン誘導体をホールブロッキング性材料として用いたことを特徴とする電界発光素子。

【化29】



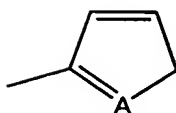
(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R8は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

【請求項31】

請求項26乃至請求項30のいずれかーにおいて、

一般式〔化30〕で表される前記複素環残基を含むキノキサリン誘導体をホールブロッキング性材料として用いたことを特徴とする電界発光素子。

## 【化 30】



(式中、AはSまたはOを示す。)

## 【請求項 32】

請求項 26 乃至請求項 31 のいずれか一において、  
前記ホールブロッキング性材料を含むホールブロッキング層と、燐光性物質を含む発光層を有することを特徴とする電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、有機半導体材料であるキノキサリン誘導体、前記キノキサリン誘導体を用いた有機半導体素子および電界発光素子に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

有機化合物は無機化合物に比べて、材料系が多様であり、適した分子設計により様々な機能を有する材料を合成できる可能性がある。また、膜等の形成物が柔軟性に富み、さらには高分子化させることにより加工性にも優れるという特長もある。これらの利点から、近年、機能性有機材料を用いたフォトニクスやエレクトロニクスに注目が集まっている。

## 【0003】

例えば、有機半導体材料を機能性有機材料として用いたフォトエレクトロニクスデバイスの例として、太陽電池や電界発光素子（有機エレクトロルミネッセント素子ともいう）が挙げられる。これらは有機半導体材料の電気物性（キャリア輸送性）および光物性（光吸収あるいは発光）を活かしたデバイスであり、中でも特に、電界発光素子はめざましい発展を見せている。

## 【0004】

電界発光素子の基本的なデバイス構造は、1987年にC. W. Tang等によって報告されている。素子構造は、ホール輸送性の有機化合物と電子輸送性の有機化合物とを積層させた合計約100nm程度の有機薄膜を、電極で挟んだダイオード素子の一種であり、素子に電圧を印加すると、発光性の材料（蛍光材料）からなる電子輸送性の化合物からの発光を得ることができる（例えば、非特許文献1参照。）。

## 【0005】

## 【非特許文献1】

C.W.Tang and S.A.Vanslyke, "Organic electroluminescent diodes", Applied Physics Letters, Vol.51, No.12, 913-915 (1987)

## 【0006】

このように、有機半導体材料を用いた素子、中でも太陽電池や電界発光素子のようにヘテロ接合を用いる素子には、ホール輸送性材料と電子輸送性材料との組み合わせが必要不可欠であると言える。

## 【0007】

ところが、有機半導体材料は一般に、潜在的にホール輸送性の材料が多い。また、そのキャリア移動度の絶対値を見ても、ホール輸送性材料のホール移動度の方が電子輸送性材料の電子移動度に比べて数桁大きいのが現状である。したがって、電子輸送性の優れた電子輸送性材料が望まれている。

## 【0008】

なお、電子輸送性材料としては、電子輸送性を有することで知られているキノキサリン誘導体を2量化させることにより、熱物性を向上させたという報告がなされている（例えば、特許文献1参照。）。

## 【0009】

## 【特許文献1】

特開平6-207169号公報

## 【0010】

しかしながら、2量化することで分子間の相互作用は小さくなるため、電子輸

送層は低下する。また、エネルギーギャップ等の物性値も本来のキノキサリン誘導体から大きくずれてしまう。

【0011】

また、キノキサリン骨格に縮合環を導入し、剛直な平面構造とすることで、熱物性値（ガラス転移点や融点）を向上させたという報告もなされている（例えば、特許文献2参照。）。

【0012】

【特許文献2】

特開平9-13025号公報

【0013】

しかし、この材料は熱物性値が高いという特徴を有しているものの、膜を形成した際にアモルファス状態を維持しづらく、結晶化し易いというデメリットをも有している。

【0014】

その他、電子輸送性材料にはホールブロッキング性を併せ持つ材料（この場合を特にホールブロッキング性材料という）が知られている。この場合、電子を輸送するという機能の他にホールをブロックするという機能も有しているため、様々な応用が可能となる。例えば電界発光素子において、ホールブロッキング性材料をホール輸送層と電子輸送層との間に挿入することにより、ホールをホール輸送層内に閉じこめ、ホール輸送層において選択的にキャリアを再結合させ、発光させたという報告がある（例えば、非特許文献2参照。）。

【0015】

【非特許文献2】

Yasunori KIJIMA, Nobutoshi ASAI and Shin-ichiro TAMURA, "A Blue Organic Light Emitting Diode", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 38, 5274-5277(1999)

【0016】

さらに、ホールブロッキング性の材料を三重項発光素子に用いることで効率の良い発光が得られたという報告がなされている（例えば、非特許文献3参照。）

。

#### 【 0 0 1 7 】

##### 【非特許文献 3】

D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest, "Improved energy transfer in electrophosphorescent devices", Applied Physics Letters, vol. 74, No. 3, 442-444 (1999)

#### 【 0 0 1 8 】

なお、三重項発光素子は電界発光素子の高効率化に有効な技術であるが、ホールブロッキング材料を用いないと効率よく発光できないため、ホールブロッキング材料が重要なキーとなる。

#### 【 0 0 1 9 】

このように、電子輸送性材料の中でもホールブロッキング材料の重要性は高いが、電子輸送性が高く、なおかつホールブロッキング性も良好である材料となると、かなり限定されてしまうのが現状である。その少数例として、例えば非特許文献 2、非特許文献 3 でも用いられている B C P (バソキュプロイン) が挙げられるが、蒸着膜の結晶化が激しく、実際のデバイスに適用する場合には信頼性に大きな悪影響を及ぼす。

#### 【 0 0 2 0 】

したがって、電子輸送性材料の中でも、良好なホールブロッキング性を有する上に膜質が良く、結晶化しにくいホールブロッキング性材料が望まれている。

#### 【 0 0 2 1 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明では、優れた電子輸送性およびホールブロッキング性を有し、かつ結晶化することなく成膜できるキノキサリン誘導体を提供することを目的とする。また、上記キノキサリン誘導体を用いて有機半導体素子、およびその一種である電界発光素子を作製することにより、高効率で駆動安定性の高い有機半導体素子、および電界発光素子を提供することを目的とする。

#### 【 0 0 2 2 】

##### 【課題を解決するための手段】

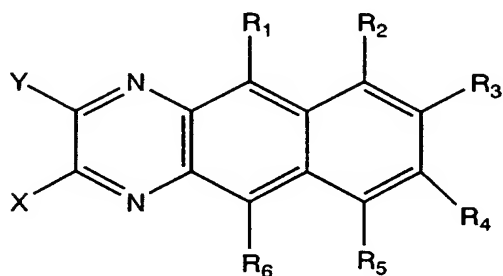
本発明の構成は、下記 (1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6) のキノキサリン誘導体を提供するものである。

【0023】

(1) 一般式 [化31] で表されるキノキサリン誘導体。

【0024】

【化31】



【0025】

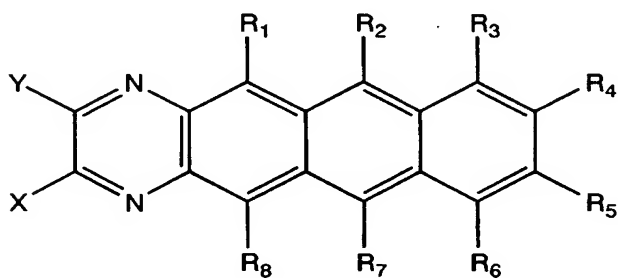
(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R6は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシ基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

【0026】

(2) 一般式 [化32] で表されるキノキサリン誘導体。

【0027】

【化32】



## 【0028】

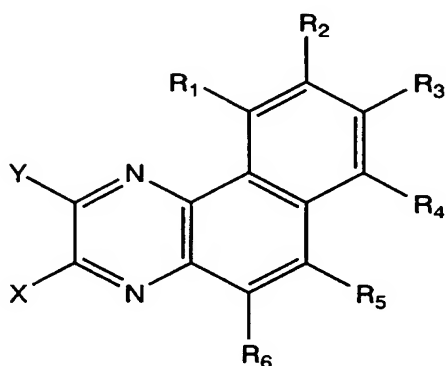
(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R8は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

## 【0029】

(3) 一般式 [化33] で表されるキノキサリン誘導体。

## 【0030】

## 【化33】



## 【0031】

(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R6は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

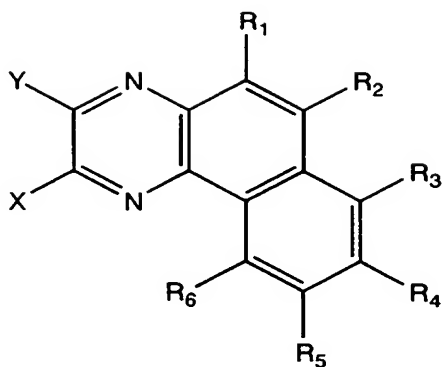
## 【0032】

(4) 一般式 [化34] で表されるキノキサリン誘導体。

## 【0033】



## 【化34】



## 【0034】

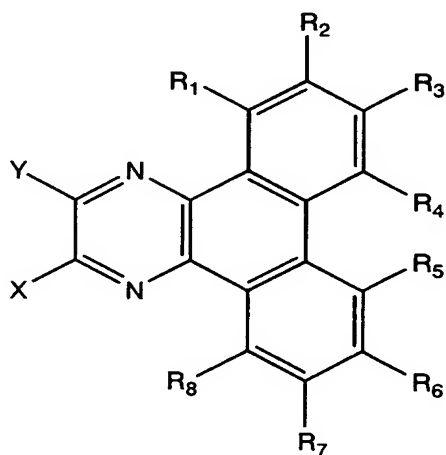
(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R6は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

## 【0035】

(5) 一般式【化35】で表されるキノキサリン誘導体。

## 【0036】

## 【化35】



## 【0037】

(式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R8は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アル

コキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

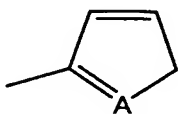
【0038】

(6) (1) 乃至 (5) のいずれか一において、

一般式 [化36] で表される前記複素環残基を含むキノキサリン誘導体。

【0039】

【化36】



【0040】

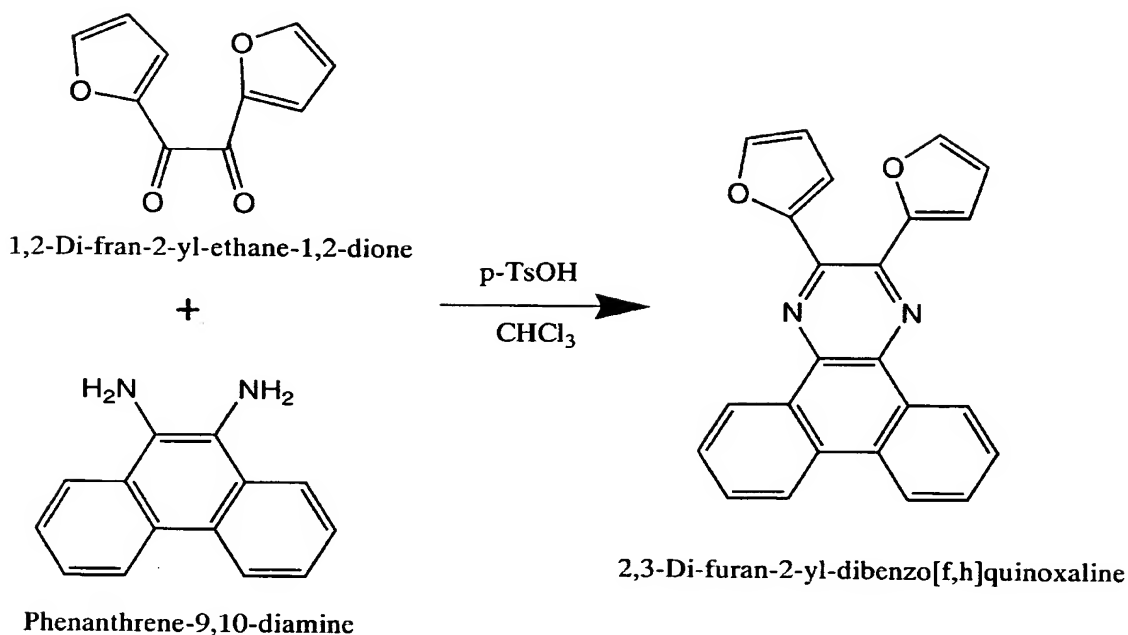
(式中、AはSまたはOを示す。)

【0041】

上述した (1) ~ (6) に示す本発明のキノキサリン誘導体は、ジケトンとジアミンを材料として用いることにより合成することができる。なお、本発明で用いるキノキサリン誘導体 (FuQn) の合成方法は、下記に示す合成方法に限定されるものではない。なお、合成方法の一例として (1) に示すキノキサリン誘導体の合成スキームを以下に示す。

【0042】

## 【化 37】



## 【0043】

具体的には、ジケトンとジアミンをクロロホルム（脱水クロロホルム）、アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール）等の溶媒中で攪拌還流する。途中、p-トルエンスルホン酸を加えさらに攪拌還流を行う。この反応時間は1～24時間が好ましい。

## 【0044】

なお、上記各構成において、キノキサリン誘導体の各構造は、XおよびYが置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を有しており、平面構造とならないことから膜を形成した際におけるアモルファス状態を維持し、結晶化しにくい構造とすることができる。従って、従来技術で示した特許文献2で開示されたXおよびYが環状構造とする場合に比べ、成膜性の面で著しい効果を有している。

## 【0045】

さらに、XおよびYが上述した構造を有する場合には電荷の偏りが生じるため、電子輸送性を向上させることができる。なお、電子輸送性を向上させる上では複素環残基を有することがより好ましい。

**【0046】**

また、本発明の別の構成は、上記構成（（１）～（６））におけるキノキサリン誘導体を用いた電界発光素子を含む有機半導体素子である。

**【0047】**

また、本発明の別の構成は、上記構成（（１）～（６））におけるキノキサリン誘導体が電子輸送性に優れた材料であることから、前記キノキサリン誘導体を電子輸送性材料として用いた電界発光素子である。

**【0048】**

また、本発明の別の構成は、上記構成（（１）～（６））におけるキノキサリン誘導体とゲスト材料を含む発光層を有することを特徴とする電界発光素子である。本発明のキノキサリン誘導体は、エネルギーギャップが広いという特徴を有していることから、ホスト材料として用い、他のゲスト材料と共に発光層を形成することができる。

**【0049】**

なお、上記構成において、本発明のキノキサリン誘導体は、ホスト材料の広いエネルギーギャップが要求される燐光性物質をゲスト材料として用いた場合には特に好ましい。

**【0050】**

一方、本発明のキノキサリン誘導体は、エネルギーギャップが広く、450nm付近に蛍光波長を示すことから青色発光用のゲスト材料としても用いることができる。なお、本発明のキノキサリン誘導体は、電子輸送性を有する材料であり、一般に電子輸送性を有する材料をゲスト材料として用いることにより膜抵抗を低下できることが知られているため、駆動電圧を低下させる上で効果的である。

**【0051】**

また、本発明の別の構成は、上記構成（（１）～（６））におけるキノキサリン誘導体がホールブロッキング性においても優れていることからホールブロッキング性材料として用いたことを特徴とする電界発光素子である。

**【0052】**

また、上記構成において、本発明のキノキサリン誘導体はエネルギーギャップ

の広い材料であることから、前記キノキサリン誘導体をホールブロッキング材料としてホールブロッキング層に用いた場合には、広いエネルギーギャップが要求される燐光性物質を含む発光層を有する構成が特に好ましい。

### 【0053】

#### 【発明の実施の形態】

本発明における電界発光素子の素子構成は、基本的には、一対の電極（陽極及び陰極）間に上述したキノキサリン誘導体（（１）～（６）に示す）を含む電界発光層（正孔注入層、正孔輸送層、発光層、ブロッキング層、電子輸送層、電子注入層）を挟持した構成であり、例えば、陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／陰極、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／ホールブロッキング層／電子輸送層／陰極、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／ホールブロッキング層／電子輸送層／電子注入層／陰極等の構成を有する電界発光素子において、電子輸送層、ブロッキング層、または発光層に前記キノキサリン誘導体を用いることができる。

### 【0054】

また、本発明の電界発光素子は基板に支持されていることが好ましく、該基板については特に制限はなく、従来の電界発光素子に用いられているものであれば良く、例えば、ガラス、石英、透明プラスチックなどからなるものを用いることができる。

### 【0055】

また、本発明の電界発光素子の陽極材料としては、仕事関数の大きい（仕事関数 4.0 eV 以上）金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。なお、陽極材料の具体例としては、ITO（indium tin oxide）、酸化インジウムに 2～20 [%] の酸化亜鉛（ZnO）を混合した IZO（indium zinc oxide）の他、金（Au）、白金（Pt）、ニッケル（Ni）、タンゲステン（W）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、銅（Cu）、パラジウム（Pd）、または金属材料の窒化物（TiN）等を用いることができる。

## 【0056】

一方、陰極材料としては、仕事関数の小さい（仕事関数 3.8 eV 以下）金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。なお、陰極材料の具体例としては、元素周期律の 1 族または 2 族に属する元素、すなわち Li や Cs 等のアルカリ金属、および Mg、Ca、Sr 等のアルカリ土類金属、およびこれらを含む合金（Mg:Ag、Al:Li）や化合物（LiF、CsF、CaF<sub>2</sub>）の他、希土類金属を含む遷移金属を用いて形成することができるが、Al、Ag、ITO 等の金属（合金を含む）との積層により形成することもできる。

## 【0057】

なお、上述した陽極材料及び陰極材料は、蒸着法、スパッタリング法等により薄膜を形成することにより、それぞれ陽極及び陰極を形成する。膜厚は、10～500 nm とするのが好ましい。

## 【0058】

また、本発明の電界発光素子において、電界発光層におけるキャリアの再結合により生じる光は、陽極または陰極の一方、または両方から外部に出射される構成となる。すなわち、陽極から光を出射させる場合には、陽極を透光性の材料で形成することとし、陰極側から光を出射させる場合には、陰極を透光性の材料で形成することとする。

## 【0059】

また、電界発光層には公知の材料を用いることができ、低分子系材料および高分子系材料のいずれを用いることもできる。なお、発光層を形成する材料には、有機化合物材料のみから成るものだけでなく、無機化合物を一部に含む構成も含めるものとする。

## 【0060】

なお、電界発光層は、正孔注入性材料からなる正孔注入層、正孔輸送性材料からなる正孔輸送層、発光性材料からなる発光層、ブロッキング性材料からなるブロッキング層、電子輸送性材料からなる電子輸送層、電子注入性材料からなる電子注入層などを組み合わせて積層することにより形成される。

## 【0061】

本発明において、キノキサリン誘導体を電子輸送層に用いる場合には、電界発光層は、少なくとも陽極側に発光層、陰極側にキノキサリン誘導体を含む電子輸送層とを積層して形成される。なお、その他の正孔注入層、正孔輸送層は、必要に応じて組み合わせて用いることもできる。この場合に用いる具体的な材料を以下に示す。

## 【0062】

正孔注入性材料としては、有機化合物であればポルフィリン系の化合物が有効であり、フタロシアニン（以下、 $H_2-Pc$ と示す）、銅フタロシアニン（以下、 $Cu-Pc$ と示す）等を用いることができる。また、導電性高分子化合物に化学ドーピングを施した材料もあり、ポリスチレンスルホン酸（以下、 $PSS$ と示す）をドーピングしたポリエチレンジオキシチオフェン（以下、 $PEDOT$ と示す）や、ポリアニリン、ポリビニルカルバゾール（以下、 $PVK$ と示す）などを用いることもできる。

## 【0063】

正孔輸送性材料としては、芳香族アミン系（すなわち、ベンゼン環-窒素の結合を有するもの）の化合物が好適である。広く用いられている材料として、例えば、先に述べたTPDの他、その誘導体である4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル（以下、 $\alpha-NPD$ と示す）や、4, 4', 4''-トリス(N, N-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン（以下、 $TDATA$ と示す）、4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]-トリフェニルアミン（以下、 $MTDATA$ と示す）などのスターバースト型芳香族アミン化合物が挙げられる。

## 【0064】

発光性材料としては、具体的には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム（以下、 $Alq_3$ と示す）、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム（以下、 $Almq_3$ と示す）、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリナト)ベリリウム（以下、 $BeBq_2$ と示す）、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-(4-ヒドロキシ-ビフェニル)-アルミニウム（以下、 $BA1$

q と示す)、ビス [2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾラト] 亜鉛 (以下、 $Zn(BOX)_2$  と示す)、ビス [2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾチアゾラト] 亜鉛 (以下、 $Zn(BTZ)_2$  と示す) などの金属錯体の他、各種蛍光色素が有効である。

#### 【0065】

そして、キノキサリン誘導体を含む電子輸送層には、先に示したキノキサリン誘導体 ((1) ~ (6)) のいずれかを用いることとする。

#### 【0066】

また、本発明において、キノキサリン誘導体を発光層におけるホスト材料として用いる場合には、発光層は、少なくともホスト材料であるキノキサリン誘導体と、ゲスト材料とを含む発光層により形成される。なお、その他の正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、およびブロッキング層は必要に応じて組み合わせて用いることもできる。この場合において、正孔注入層、正孔輸送層は、キノキサリン誘導体を電子輸送層に用いた場合と同様の材料を用いることができる。

#### 【0067】

なお、電子輸送性材料としては、先に述べた  $Alq_3$ 、 $Almq_3$ 、 $BeBq_2$  などのキノリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する金属錯体や、混合配位子錯体である  $BAlq$  などが好適である。また、 $Zn(BOX)_2$ 、 $Zn(BTZ)_2$  などのオキサゾール系、チアゾール系配位子を有する金属錯体もある。さらに、金属錯体以外にも、2-(4-ビフェニリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール (以下、PBD と示す)、1,3-ビス [5-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル] ベンゼン (以下、OXD-7 と示す) などのオキサジアゾール誘導体、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-ビフェニリル)-1,2,4-トリアゾール (以下、TAZ と示す)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-ビフェニリル)-1,2,4-トリアゾール (以下、p-EtTAZ と示す) などのトリアゾール誘導体、バソフェナントロリン (以下、BPhen と示す)、バソキュプロイン (以下、BCP と示す) などのフェナントロリン誘導体を用いることが



できる。

#### 【0068】

また、ブロッキング性材料としては、上で述べたBAIq、OXD-7、TAZ、p-EtTAZ、BPhen、BCP等を用いることができる。

#### 【0069】

なお、この場合における発光層はホスト材料であるキノキサリン誘導体（（1）～（6））とゲスト材料とを組み合わせることにより形成される。

#### 【0070】

発光層に用いるゲスト材料としては、キナクリドン、ジエチルキナクリドン（DEQ）、ルブレン、ペリレン、DPT、Co-6、PMDFB、BTX、ABTX、DCM、DCJTの他、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（以下、Ir(ppy)<sub>3</sub>と示す）、2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィリン-白金（以下、PtOEPと示す）等の三重項発光材料（燐光材料）を用いることができる。

#### 【0071】

これに対して本発明では、キノキサリン誘導体を電界発光層におけるゲスト材料として用いることもでき、この場合には、電界発光層は、少なくともゲスト材料であるキノキサリン誘導体と、ホスト材料とを含む電界発光層により形成される。なお、その他の正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、およびブロッキング層は必要に応じて組み合わせて用いることもできる。これらの材料は上述した材料と同様の材料を用いることができる。

#### 【0072】

さらに、本発明において、キノキサリン誘導体をブロッキング層に用いる場合には、電界発光層は、少なくとも陽極側に発光層、陰極側にキノキサリン誘導体を含むブロッキング層とを積層して形成される。なお、その他の正孔注入層、正孔輸送層、および電子輸送層は必要に応じて組み合わせて用いることもできる。この場合において、正孔注入層、正孔輸送層は、キノキサリン誘導体を電子輸送層に用いた場合と同様の材料を用いることができ、また電子輸送層は、キノキサリン誘導体を発光層のホスト材料として用いた場合と同様の材料を用いることが

できる。

【0073】

なお、ブロッキング層にキノキサリン誘導体を用いる場合には、発光性材料として上述した材料の他に三重項発光材料を用いることがより好ましく、白金または、イリジウムを中心金属とする錯体を用いることができる。三重項発光材料としては、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（以下、Ir（ppy）<sub>3</sub>と示す）、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィリン-白金（以下、PtOEPと示す）などが挙げられる。

【0074】

【実施例】

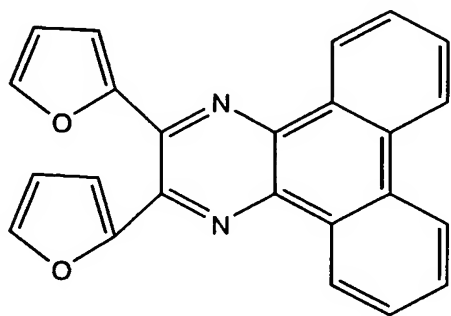
以下に、本発明の合成例、実施例および比較例を用いて本発明について説明するが、本発明は、これらの例によって限定されるものではない。

【0075】

（合成例1）

【0076】

【化38】



【0077】

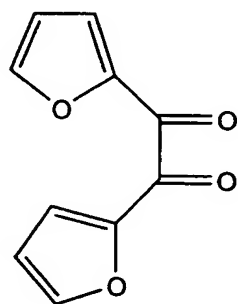
（2, 3-ジフラン-2-イル-ジベンゾ [f, h] キノキサリンの合成）

ジケトンとして一般式 [化39] に示すフリル 1.90 g (10 mmol)、

ジアミンとして一般式 [化 40] に示す 9, 10-ジアミノナフタレン 2.14 g (10 mol) をそれぞれ入れたナスフラスコに脱水クロロホルム (300 ml) を加え、攪拌還流した。加熱開始から 30 分後スパチュラー 1 杯の p-トルエンスルホン酸を加え 24 時間攪拌還流をおこなった。反応終了後 HCl aq、NaHCO<sub>3</sub> aq、H<sub>2</sub>O で抽出した。得られた溶液に MgSO<sub>4</sub> (無水) を加え終夜攪拌をおこなった。エバポレーターで乾固させたのち、常温減圧乾燥をおこなった。精製はカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: トルエン) で R<sub>f</sub> = 0.80 のところを回収した。カラム精製し黄緑色粉末を昇華精製したところ淡黄色の針状結晶を得た。この淡黄色の針状結晶の示差走査熱量分析 (DSC) の結果、融点は 202 °C であった。また、図 9 に示す赤外線吸収スペクトル測定の結果、原料の -NH<sub>2</sub> 由来の吸収 3500 ~ 3300 cm<sup>-1</sup> と α-ジケトン由来の 1680 cm<sup>-1</sup> 付近のピークが消失していることから反応が進行したものと考えられる。

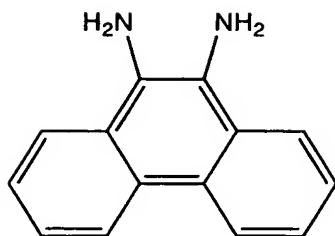
【0078】

【化 39】



【0079】

## 【化 40】



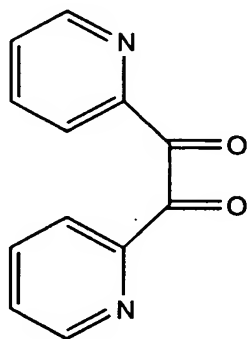
## 【0080】

(合成例 2)

一般式【化 41】に示すジケトンおよび一般式【化 42】に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式【化 43】に示す。

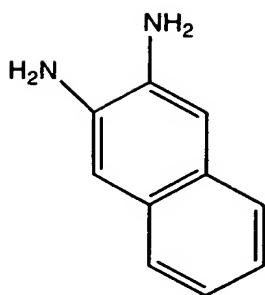
## 【0081】

【化 41】



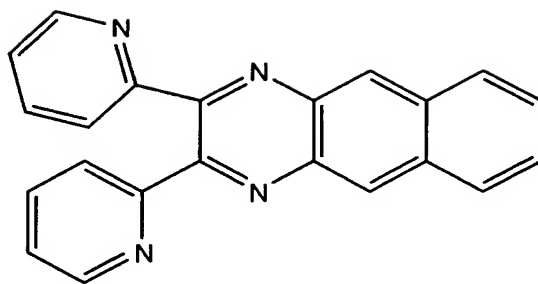
## 【0082】

【化 4 2】



【0083】

【化 4 3】



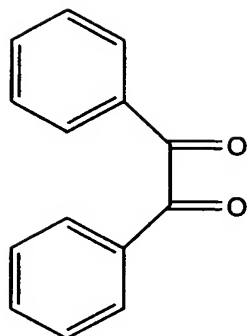
【0084】

(合成例 3)

一般式【化 4 4】に示すジケトンおよび一般式【化 4 5】に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式【化 4 6】に示す。

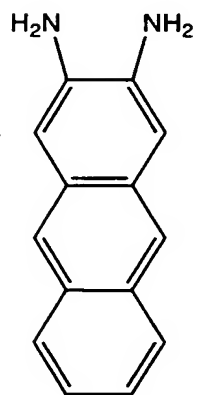
【0085】

【化 4 4】



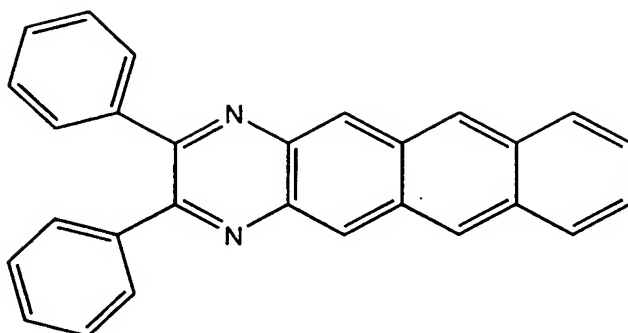
【0086】

【化 4 5】



【0087】

## 【化 4 6】



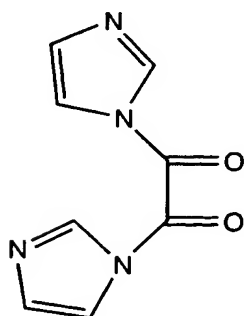
## 【0088】

(合成例 4)

一般式 [化 4 7] に示すジケトンおよび一般式 [化 4 8] に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式 [化 4 9] に示す。

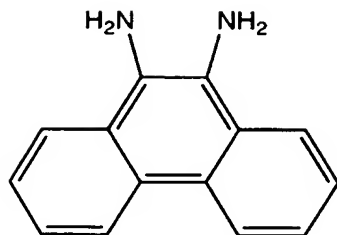
## 【0089】

【化 4 7】



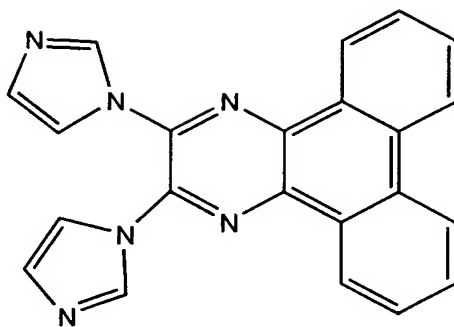
## 【0090】

【化 48】



【0091】

【化 49】



【0092】

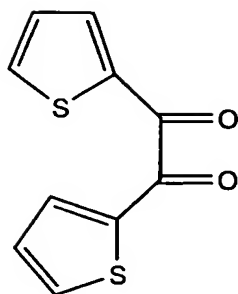
(合成例 5)

一般式 [化 50] に示すジケトンおよび一般式 [化 51] に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式 [化 52] に示す。

【0093】

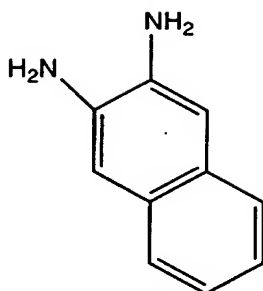


【化 5 0】



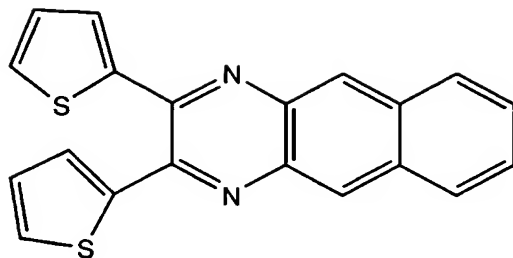
【0 0 9 4】

【化 5 1】



【0 0 9 5】

## 【化 5 2】



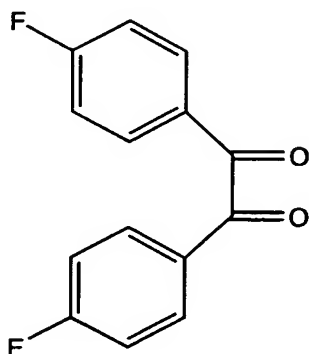
## 【0096】

(合成例 6)

一般式【化 5 3】に示すジケトンおよび一般式【化 5 4】に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式【化 5 5】に示す。

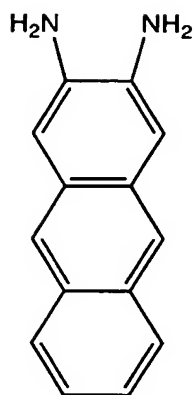
## 【0097】

## 【化 5 3】



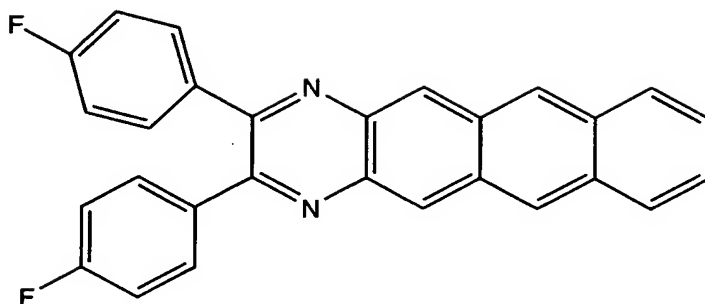
## 【0098】

## 【化 5 4】



【0099】

## 【化 5 5】



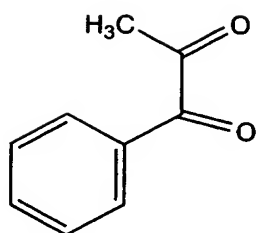
【0100】

(合成例 7)

一般式【化 5 6】に示すジケトンおよび一般式【化 5 7】に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式【化 5 8】に示す。

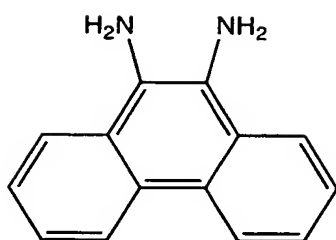
【0101】

【化 5 6】



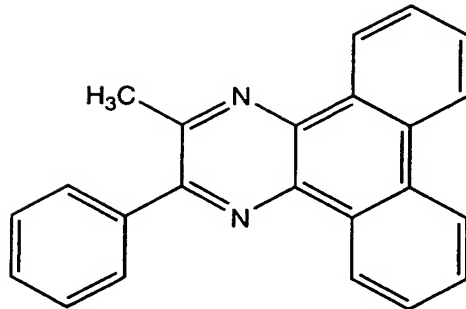
【0102】

【化 5 7】



【0103】

【化 5 8】



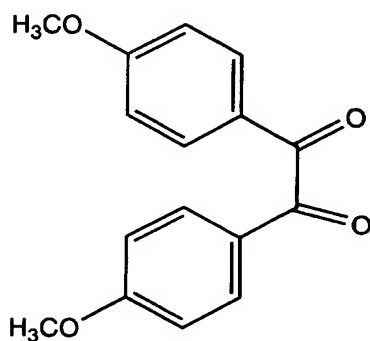
【0104】

(合成例 8)

一般式 [化 5 9] に示すジケトンおよび一般式 [化 6 0] に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式 [化 6 1] に示す。

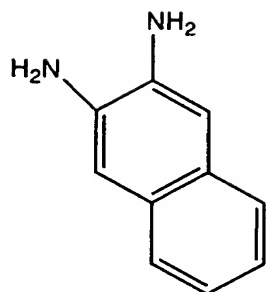
【0105】

【化 5 9】



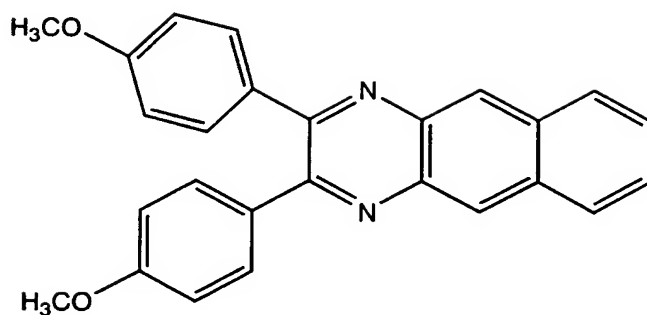
【0106】

【化 6 0】



【0107】

【化 6 1】



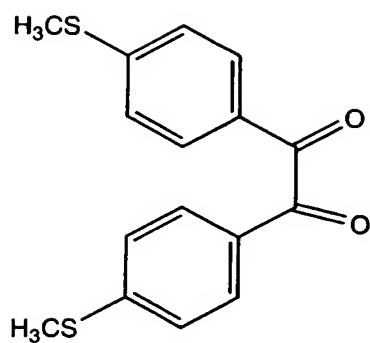
【0108】

(合成例 9)

一般式【化 6 2】に示すジケトンおよび一般式【化 6 3】に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式【化 6 4】に示す。

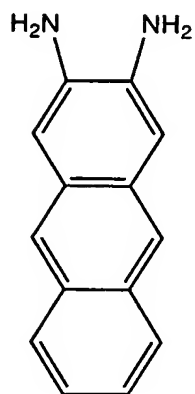
【0109】

【化 6 2】



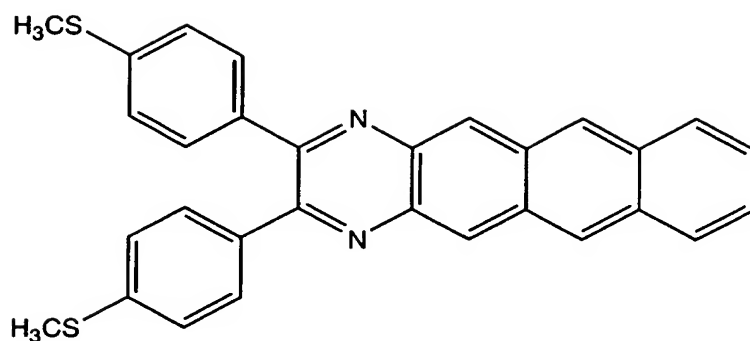
【0 1 1 0】

【化 6 3】



【0 1 1 1】

## 【化 6 4】



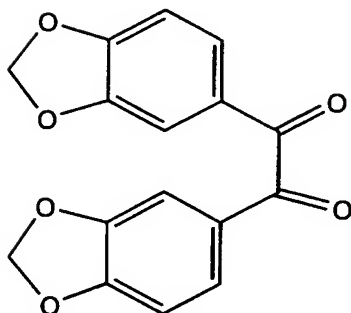
## 【0112】

(合成例 10)

一般式【化 6 5】に示すジケトンおよび一般式【化 6 6】に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式【化 6 7】に示す。

## 【0113】

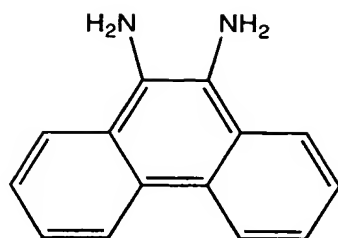
## 【化 6 5】





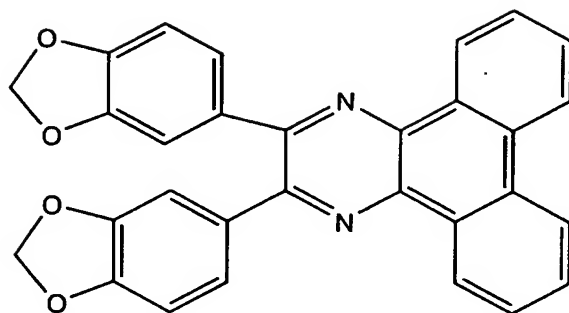
【0114】

【化66】



【0115】

【化67】



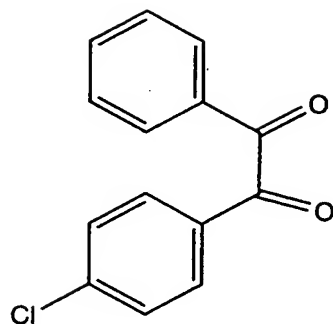
【0116】

(合成例11)

一般式【化68】に示すジケトンおよび一般式【化69】に示すジアミンを用いた以外は合成例1と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式【化70】に示す。

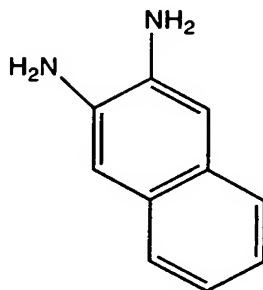
【0117】

【化68】



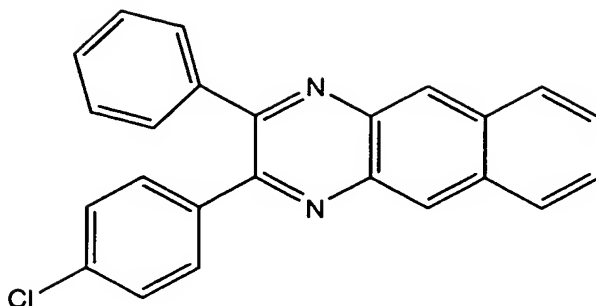
【0118】

【化69】



【0119】

【化 7 0】



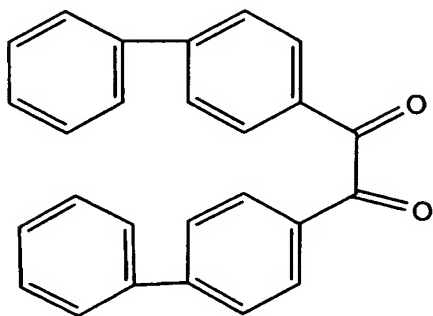
【0 1 2 0】

(合成例 1 2)

一般式 [化 7 1] に示すジケトンおよび一般式 [化 7 2] に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式 [化 7 3] に示す。

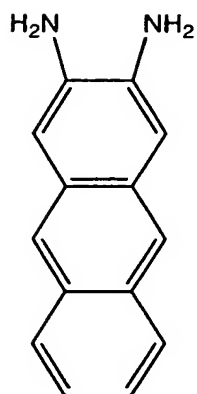
【0 1 2 1】

【化 7 1】



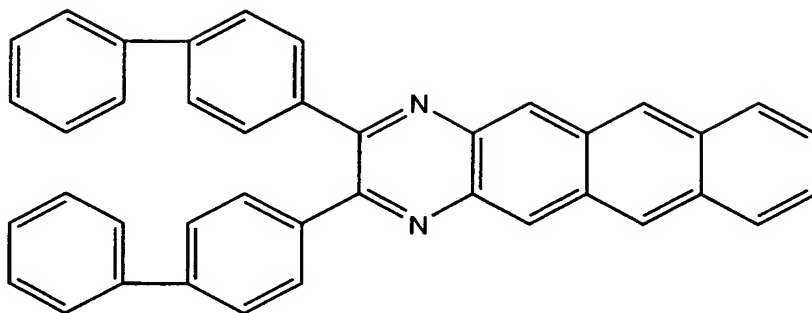
【0 1 2 2】

【化 7 2】



【0 1 2 3】

【化 7 3】



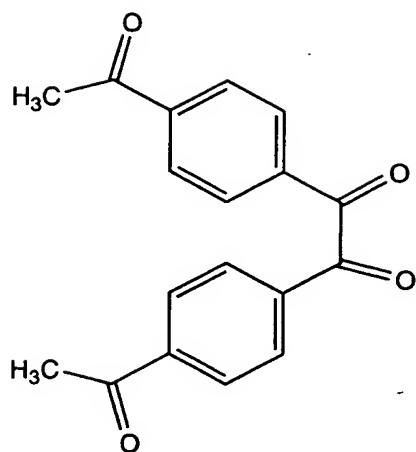
【0 1 2 4】

(合成例 13)

一般式【化 7 4】に示すジケトンおよび一般式【化 7 5】に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式【化 7 6】に示す。

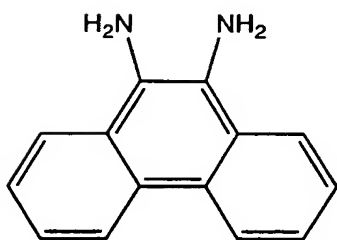
【0 1 2 5】

【化 7 4】



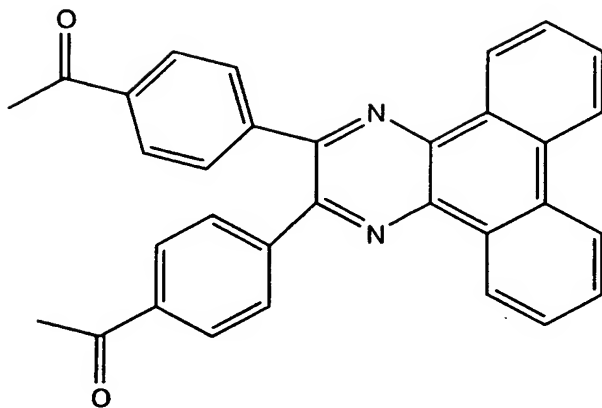
【0126】

【化 7 5】



【0127】

## 【化 7 6】



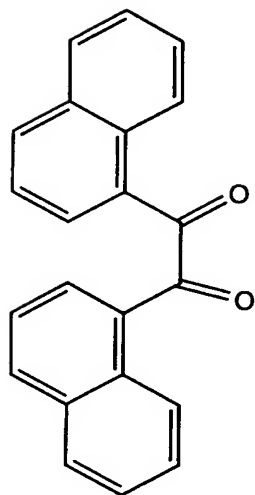
## 【0 1 2 8】

(合成例 1 4)

一般式【化 7 7】に示すジケトンおよび一般式【化 7 8】に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式【化 7 9】に示す。

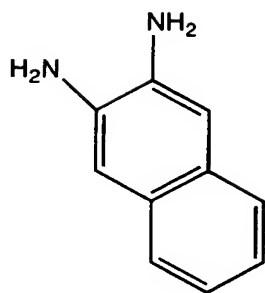
## 【0 1 2 9】

【化 7 7】



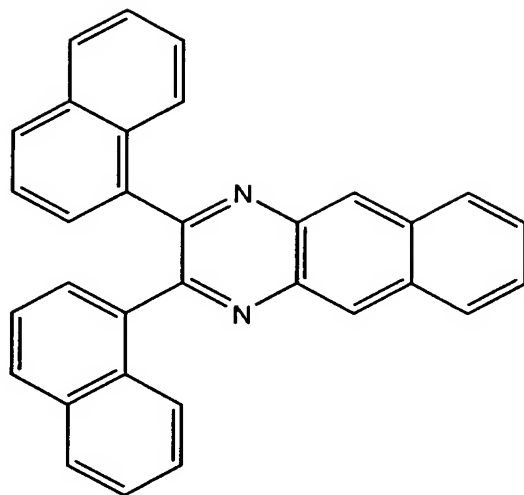
【0 1 3 0】

【化 7 8】



【0 1 3 1】

## 【化 79】



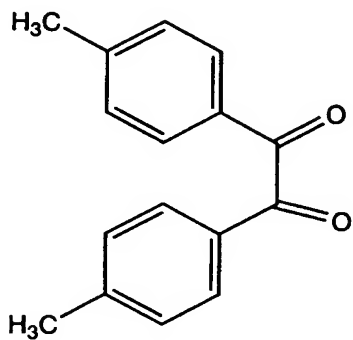
## 【0132】

(合成例 15)

一般式 [化 80] に示すジケトンおよび一般式 [化 81] に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式 [化 82] に示す。

## 【0133】

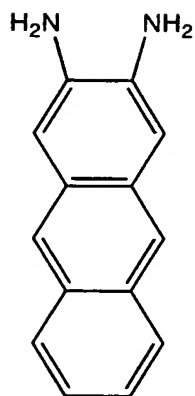
## 【化 80】





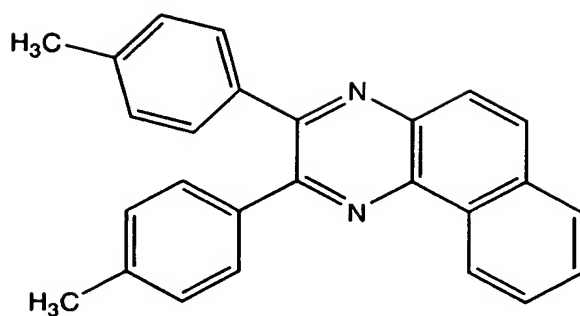
【0134】

【化81】



【0135】

【化82】



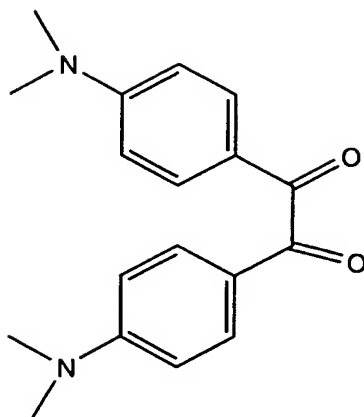
【0136】

(合成例16)

一般式【化83】に示すジケトンおよび一般式【化84】に示すジアミンを用いた以外は合成例1と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式【化85】に示す。

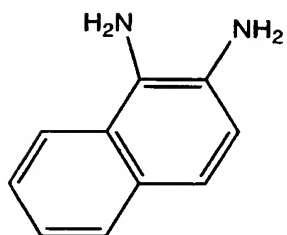
【0137】

【化83】



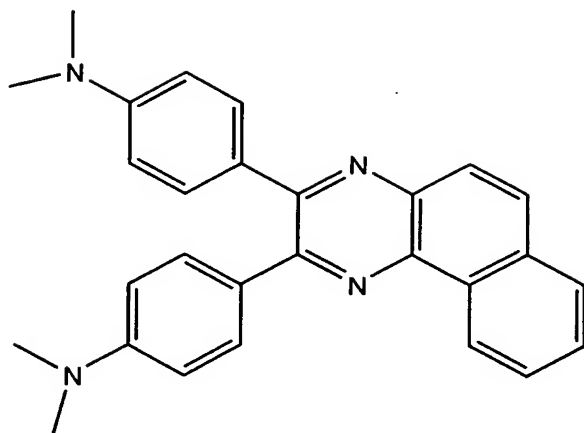
【0138】

【化84】



【0139】

## 【化 8 5】



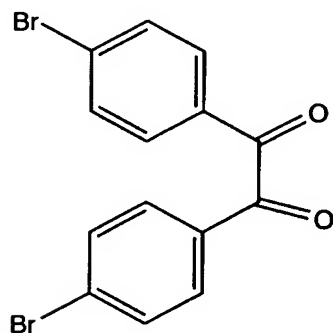
## 【0140】

(合成例 17)

一般式【化 8 6】に示すジケトンおよび一般式【化 8 7】に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式【化 8 8】に示す。

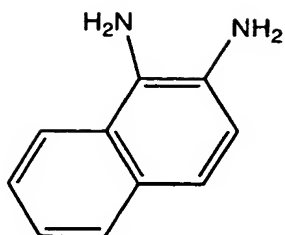
## 【0141】

## 【化 8 6】



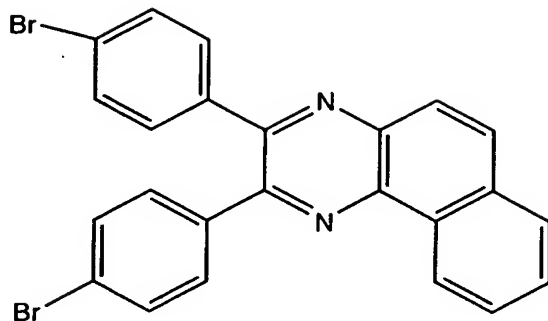
## 【0142】

【化 8 7】



【0143】

【化 8 8】



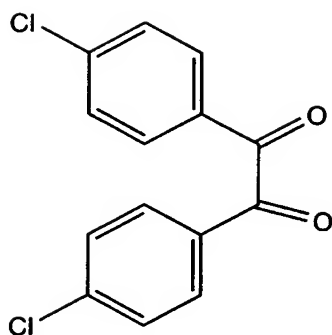
【0144】

(合成例 18)

一般式【化 8 9】に示すジケトンおよび一般式【化 9 0】に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式【化 9 1】に示す。

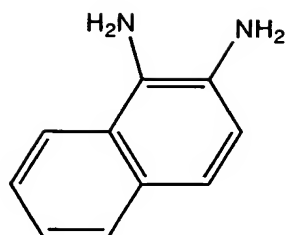
【0145】

【化 89】



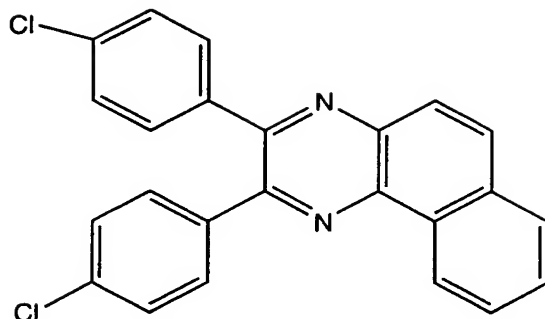
【0146】

【化 90】



【0147】

【化 9 1】



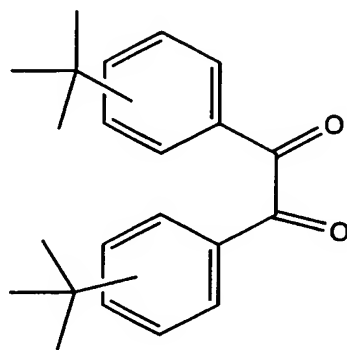
【0148】

(合成例 19)

一般式 [化 9 2] に示すジケトンおよび一般式 [化 9 3] に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式 [化 9 4] に示す。

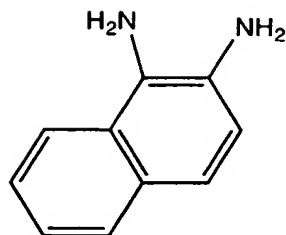
【0149】

【化 9 2】



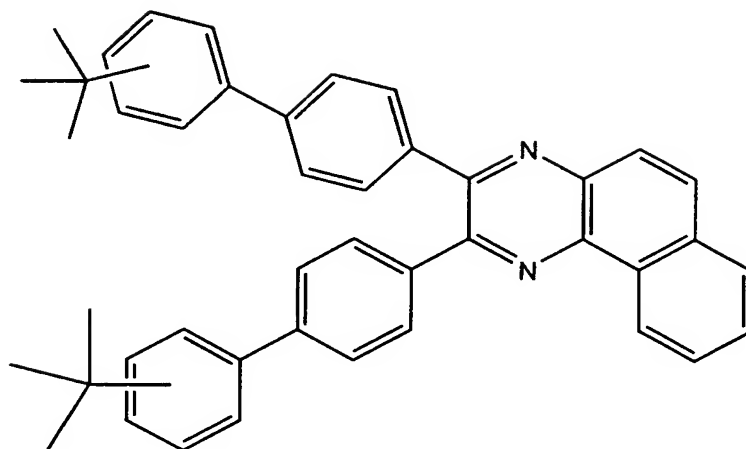
【0150】

## 【化 9 3】



## 【0151】

## 【化 9 4】



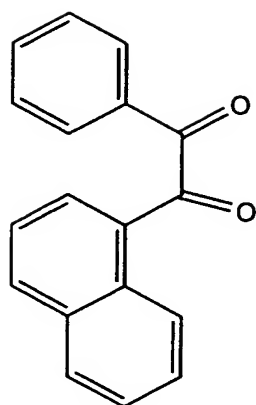
## 【0152】

(合成例 20)

一般式【化 9 5】に示すジケトンおよび一般式【化 9 6】に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式【化 9 7】に示す。

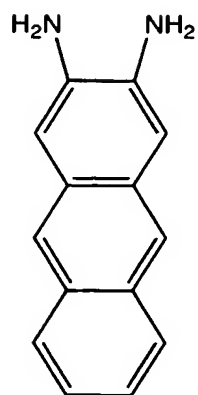
## 【0153】

【化 9 5】



【0154】

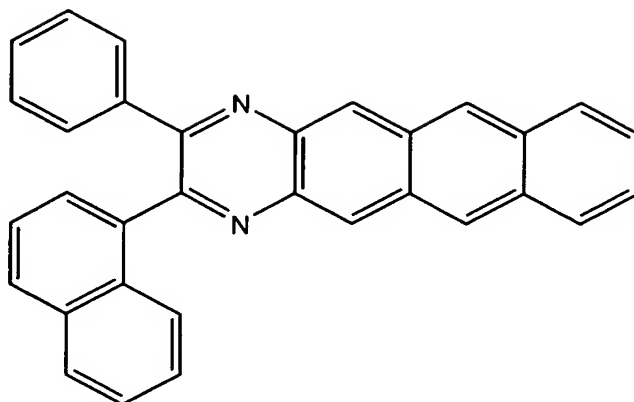
【化 9 6】



【0155】



【化 97】



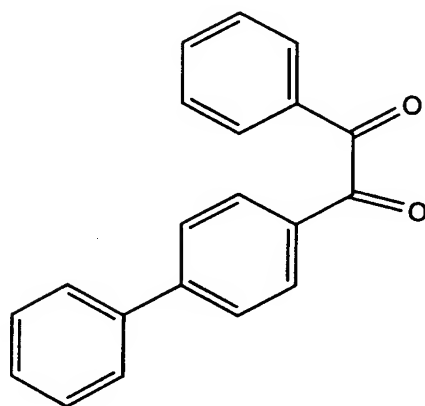
【0156】

(合成例 21)

一般式【化 98】に示すジケトンおよび一般式【化 99】に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を一般式【化 100】に示す。

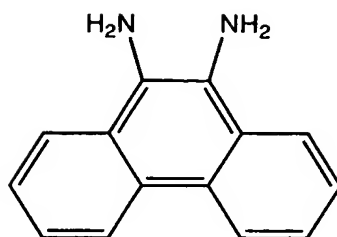
【0157】

【化 98】



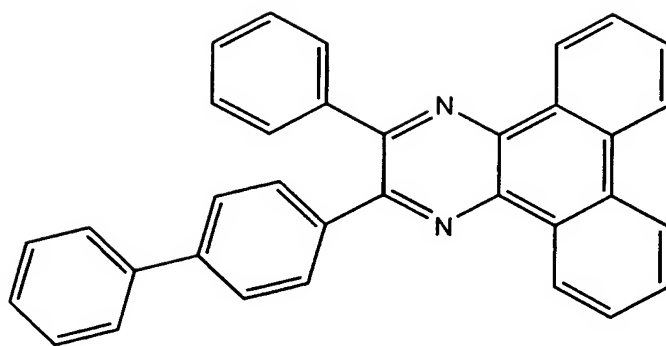
【0158】

【化 9 9】



【0 1 5 9】

【化 1 0 0】



【0 1 6 0】

(実施例 1)

本実施例では、本発明のキノキサリン誘導体を電界発光層の一部に用いて作成される電界発光素子について説明する。なお、本実施例では、基板上に形成される電界発光素子の素子構成について図 1 を用いて説明する。

【0 1 6 1】

まず、基板 100 上に電界発光素子の第 1 の電極 101 が形成される。なお、本実施例では、第 1 の電極 101 は陽極として機能する。材料として透明導電膜である ITO (indium tin oxide) を用い、スパッタリング法により 110 nm の膜厚で形成する。なお、ここで用いるスパッタリング法としては、2 極スパッタ法、イオンビームスパッタ法、または対向ターゲットスパッタ法等がある。

#### 【0162】

次に、第 1 の電極（陽極）101 上に電界発光層 102 が形成される。なお、本実施例では、電界発光層 102 が正孔注入層 111、正孔輸送層 112、発光層 113、電子輸送層 114 の積層構造を有し、電子輸送層 114 に本発明のキノキサリン誘導体を用いる場合について説明する。

#### 【0163】

第 1 の電極 101 が形成された基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに第 1 の電極 101 が形成された面を下方にして固定し、真空蒸着装置の内部に備えられた蒸発源に銅フタロシアニン（以下、Cu-Pc と示す）を入れ、抵抗加熱法を用いた蒸着法により 20 nm の膜厚で正孔注入層 111 を形成する。

#### 【0164】

次に正孔輸送性に優れた材料により正孔輸送層 112 を形成する。ここでは 4, 4'-ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ] -ビフェニル（以下、 $\alpha$ -NPD と示す）を同様の方法により、30 nm の膜厚で形成する。

#### 【0165】

次に発光層 113 が形成される。なお、発光層 113 において正孔と電子が再結合し、発光を生じる。ここでは、Alq<sub>3</sub> を同様の方法により 50 nm の膜厚で形成する。

#### 【0166】

そして、電子輸送層 114 が形成される。なお、電子輸送層 114 は、本発明のキノキサリン誘導体により形成される。キノキサリン誘導体としては、合成例 1～21 に示す材料を用いることができるが、本実施例では、合成例 1 に示す 2, 3-ジフラン-2-イル-ジベンゾ [f, h] キノキサリンを同様の方法により 20 nm の膜厚で形成する。

**【0167】**

上述したように積層構造を有する電界発光層102を形成した後、陰極として機能する第2の電極103をスパッタリング法または蒸着法により形成する。なお、本実施例では、電界発光層102上にアルミニウムリチウム合金（Al：Li）（100nm）をスパッタリング法により形成することにより第2の電極103を得る。

**【0168】**

以上により、本発明のキノキサリン誘導体を用いた電界発光素子が形成される。なお、本実施例では、基板上に形成される第1の電極が陽極材料で形成され、陽極として機能する場合について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、第1の電極を陰極材料で形成し、陰極として機能させることもできる。ただし、この場合（陽極と陰極とを入れ替えた場合）には、電界発光層の積層順が本実施例で示した場合と逆になる。さらに、本実施例では、第1の電極（陽極）は透明電極であり、第1の電極（陽極）側から電界発光層で生じた光を出射させる構成としているが、本発明はこれに限定されることはなく、透過率を確保するために適した材料を選択することにより第2の電極（陰極）側から光を出射させる構成とすることもできる。

**【0169】**

なお、本実施例に示すように本発明のキノキサリン誘導体を電子輸送層に用いることにより、電子輸送性、およびブロッキング性に優れた電子輸送層を形成することができるので駆動電圧が低く、発光効率に優れた電界発光素子が得られる。

**【0170】**

（実施例2）

本実施例では、本発明のキノキサリン誘導体を電界発光層の一部に用いて電界発光素子を作製する場合であって、実施例1に示した場合と異なる構成について説明する。具体的には、本発明のキノキサリン誘導体を電界発光層の発光層に用いる場合について説明する。

**【0171】**

実施例 1 と同様に第 1 の電極 201 が形成され、第 1 の電極 201 上に電界発光層 202 が蒸着法により形成される。

#### 【0172】

まず、第 1 の電極 201 に接して正孔注入層 211 が形成される。正孔注入層 211 を形成する材料としては、公知の正孔注入性材料を用いることができるが、本実施例では、Cu-Pc により 20 nm の膜厚で蒸着法により形成する。

#### 【0173】

次に、正孔輸送層 212 が形成される。正孔輸送層 212 を形成する材料としては、公知の正孔輸送性材料を用いることができるが、本実施例では、 $\alpha$ -NP D により 30 nm の膜厚で蒸着法により形成する。

#### 【0174】

次に、発光層 213 が形成される。本実施例では、発光層 213 を形成する材料のうちホスト材料に本発明のキノキサリン誘導体（合成例 1 ～ 21 に示した材料を含む）を用い、ゲスト材料としては公知の発光性材料を用いることができるので、本実施例では、キノキサリン誘導体のうち合成例 1 に示す 2, 3-ジフラン-2-イルージベンゾ [f, h] キノキサリンと、ペリレンとを共蒸着法により 30 nm の膜厚で形成する。

#### 【0175】

次に、電子輸送層 214 が形成される。電子輸送層 214 を形成する材料としては、公知の電子輸送性材料を用いることができ、具体的には BAlq、PBD、OXD-7、BCP 等を用いることができるが、本実施例では、発光層に用いたキノキサリン誘導体、具体的には 2, 3-ジフラン-2-イルージベンゾ [f, h] キノキサリンを用い、20 nm の膜厚で蒸着法により形成する。

#### 【0176】

そして、電界発光層 202 が積層形成されたところに第 2 の電極 203 を実施例 1 と同様に形成することにより、電界発光素子が得られる。

#### 【0177】

なお、本実施例に示すように本発明のキノキサリン誘導体を発光層のホスト材料として用いることで、キノキサリン誘導体が有するエネルギーギャップの広さ

を有効に活かすことができるため、発光効率を高める上で非常に効果的である。

#### 【0178】

##### (実施例3)

本実施例では、発光層に本発明のキノキサリン誘導体を用いる場合であるが、実施例2とは構成が異なる場合について説明する。なお、この構成においては、発光層と電子輸送層以外の構成については、実施例2と同様であるので説明は省略する。

#### 【0179】

図3において、第1の電極301と第2の電極303に挟まれて形成される電界発光層302のうち、本実施例では、発光層313のゲスト材料として本発明のキノキサリン誘導体を用いる。なお、ここで用いるキノキサリン誘導体としては、合成例1～合成例21で説明した材料を用いることができる。

#### 【0180】

そして、ホスト材料であるCBPと共蒸着することにより発光層313が形成される。ここで用いるホスト材料としては公知の材料を用いることができる。具体的には、TPD、 $\alpha$ -NPD、TCTA、PBD、OXD-7、BCP等を用いることができる。

#### 【0181】

なお、本発明のキノキサリン誘導体は、エネルギーギャップが広く、450nm付近に蛍光波長を示すことから青色発光用のゲスト材料としても用いることができる。また、本発明のキノキサリン誘導体は、電子輸送性を有する材料であり、一般にキャリア輸送性を有する材料をゲスト材料として用いることにより膜抵抗を低下させることが知られている（「第45回 日経マイクロデバイス・セミナー 有機EL最前線」日経BP社、日経マイクロデバイス、p. 3\_1～3\_12）。すなわち、本実施例に示すように本発明のキノキサリン誘導体を発光層のゲスト材料として用いることにより駆動電圧を低下させることができる。

#### 【0182】

##### (実施例4)

本実施例では、本発明のキノキサリン誘導体を電界発光層の一部に用いて電界

発光素子を作製する場合であって、実施例 1 に示した場合と異なる構成について説明する。具体的には、本発明のキノキサリン誘導体を電界発光層のホールブロッキング層に用いる場合について説明する。

#### 【0183】

実施例 1 と同様に第 1 の電極 401 が形成され、第 1 の電極 401 上に電界発光層 402 が蒸着法により形成される。

#### 【0184】

まず、第 1 の電極 401 に接して正孔注入層 411 が形成される。正孔注入層 411 を形成する材料としては、公知の正孔注入性材料を用いることができるが、本実施例では、Cu-Pc により 20 nm の膜厚で蒸着法により形成する。

#### 【0185】

次に、発光層 412 が形成される。発光層 412 を形成する材料としては、公知の発光材料を用いることができるが、本実施例では、 $\alpha$ -NPD により 30 nm の膜厚で蒸着法により形成する。

#### 【0186】

次に、ホールブロッキング層 413 が形成される。なお、ホールブロッキング層 413 は、本発明のキノキサリン誘導体により形成される。キノキサリン誘導体としては、合成例 1 ~ 21 に示す材料を用いることができるが、本実施例では、合成例 1 に示す 2, 3-ジフラン-2-イル-ジベンゾ[f, h]キノキサリンを同様の方法により 20 nm の膜厚で形成する。

#### 【0187】

次に、電子輸送層 415 が形成される。電子輸送層 415 を形成する材料としては、公知の電子輸送性材料を用いることができるが、本実施例では、Alq<sub>3</sub> により 30 nm の膜厚で蒸着法により形成する。

#### 【0188】

そして、電界発光層 402 が積層形成されたところに第 2 の電極 403 を実施例 1 と同様にして形成することにより、電界発光素子が得られる。

#### 【0189】

なお、本実施例に示すように本発明のキノキサリン誘導体をホールブロッキン

グ層 413 に用いることによりホールを発光層 412 に閉じ込めることができるため、発光効率を高めることができる。

#### 【0190】

(実施例 5)

本実施例では、実施例 1 で示した素子構成を有する電界発光素子 (ITO/Cu-Pc (20 nm) /  $\alpha$ -NPD (30 nm) / Alq<sub>3</sub> (30 nm) / FuQn (20 nm) / CaF (1 nm) / Al の素子特性について測定した。なお、本実施例におけるキノキサリン誘導体 (FuQn) としては、合成例 1 に示す 2, 3-ジフラン-2-イル-ジベンゾ [f, h] キノキサリンを用いた。その結果を図 5 ~ 8 のプロット 3 に示す。図 5 における輝度-電流特性においては、プロット 3 に示すように電流密度が 100 mA/cm<sup>2</sup> の場合において、4000 cd/m<sup>2</sup> 程度の輝度が得られた。

#### 【0191】

また、図 6 に示す輝度-電圧特性においては、プロット 3 に示すように 8 V の電圧を印加したところ 1000 cd/m<sup>2</sup> 程度の輝度が得られた。

#### 【0192】

また、図 7 に示す電流効率-輝度特性においては、プロット 3 に示すように 100 cd/m<sup>2</sup> の輝度が得られた場合における電流効率は 2.8 cd/A 程度であった。

#### 【0193】

さらに、図 8 に示す電流-電圧特性は、プロット 3 に示すように 7 V の電圧を印加したところ 0.4 mA 程度の電流が流れた。

#### 【0194】

(比較例 1)

これに対して、実施例 5 で測定した素子構造とは異なり、キノキサリン誘導体からなる電子輸送層を有しない構造の電界発光素子 (ITO/Cu-Pc (20 nm) /  $\alpha$ -NPD (30 nm) / Alq<sub>3</sub> (30 nm) / CaF (1 nm) / Al の素子特性について測定した。その結果を図 5 ~ 8 のプロット 1 に示す。図 5 における輝度-電流特性においては、プロット 1 に示すように電流密度が 10



0 mA/cm<sup>2</sup>の場合において、4000 cd/m<sup>2</sup>程度の輝度が得られた。この結果は、実施例 5 における素子構造の場合と大差なかった。

#### 【0195】

また、図 6 に示す輝度－電圧特性においては、プロット 1 に示すように 8 V の電圧を印加したところ 6000 cd/m<sup>2</sup>程度の輝度が得られた。なお、この場合において、印加電圧に対する輝度は大きくなっているが、電子輸送層を有しない構造であるため電界発光層全体が薄くなることに大きく起因している。そのため、この構造における電界発光素子が実施例 2 に示す構造よりも素子特性が良いと解すべきではない。

#### 【0196】

また、図 7 に示す電流効率－輝度特性においては、プロット 1 に示すように 100 cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られた場合における電流効率は 2.2 cd/A 程度であった。すなわち、プロット 3 に示す実施例 2 の素子構造に比べて電流効率が悪いという結果が得られた。この結果は、実施例 2 の素子構造において、電子輸送層を形成するキノキサリン誘導体がホールブロッキング性に優れており、ホールを発光層に閉じ込めることにより効率よく発光が得られることを示している。

#### 【0197】

さらに、図 8 に示す電流－電圧特性は、プロット 1 に示すように 7 V の電圧を印加したところ 1 mA 程度の電流が流れた。これも、流れる電流量は電界発光層の膜厚に影響を受けることから図 6 における結果の解釈と同様に、この構造における電界発光素子が実施例 2 に示す構造よりも素子特性が良いと解すべきではない。

#### 【0198】

(比較例 2)

さらに、実施例 5 で測定した素子構造において、電子輸送層に本発明のキノキサリン誘導体ではなく従来からブロッキング性の材料として用いられているバソキュプロイン（以下、BCP と示す）を用いて作製した電界発光素子（ITO/Cu-Pc (20 nm) /  $\alpha$ -NPD (30 nm) / Alq<sub>3</sub> (30 nm) / BCP (20 nm) / CaF (1 nm) / Al の素子特性について測定した。その

結果を図5～8のプロット2に示す。図5における輝度－電流特性においては、プロット2に示すように電流密度が $100\text{ mA/cm}^2$ の場合において、 $4000\text{ cd/m}^2$ 程度の輝度が得られた。この結果は、実施例5における素子構造の場合と大差なかった。

#### 【0199】

また、図6に示す輝度－電圧特性においては、プロット2に示すように8Vの電圧を印加したところ $200\text{ cd/m}^2$ 程度の輝度しか得られなかった。すなわち、バスキュプロインを用いた場合における素子特性は、本発明のキノキサリン誘導体を用いて形成された電子輸送層を有する電界発光素子に比べ、電子注入輸送性において劣っているといえることができる。

#### 【0200】

また、図7に示す電流効率－輝度特性においては、プロット2に示すように $100\text{ cd/m}^2$ の輝度が得られた場合における電流効率は $3.1\text{ cd/A}$ 程度であったが、全体としては、本発明のキノキサリン誘導体を用いて形成された電子輸送層を有する電界発光素子と同様の特性を示した。すなわち、ブロッキング性に関しては本発明のキノキサリン誘導体は従来のBCPと同程度の特性を維持できることが示された。

#### 【0201】

さらに、図8に示す電流－電圧特性は、プロット2に示すように7Vの電圧を印加したところ $0.08\text{ mA}$ 程度の電流が流れた。同じ膜厚で比較するとキノキサリンを含む電界発光素子の法がBCPを用いた場合に比べ電流－電圧特性に優れていることからキノキサリン誘導体を用いることにより電界発光素子の電子注入輸送性が高められたといえることができる。

#### 【0202】

(実施例6)

本実施例では、本発明のキノキサリン誘導体からなる薄膜の膜表面の様子について説明する。図10(A)には、基板上にキノキサリン誘導体の薄膜が $50\text{ nm}$ 程度成膜され、封止基板で封止されたサンプルを示す。なお、この場合におけるキノキサリン誘導体の薄膜は、表面が結晶化することなく安定な膜であった。

## 【0203】

(比較例3)

キノキサリン誘導体の薄膜の代わりにBCPの薄膜を成膜したこと以外は実施例6と同様にサンプルを作製した。その結果、図10(B)に示すように時間の経過に伴いBCPの薄膜は結晶化した。

## 【0204】

## 【発明の効果】

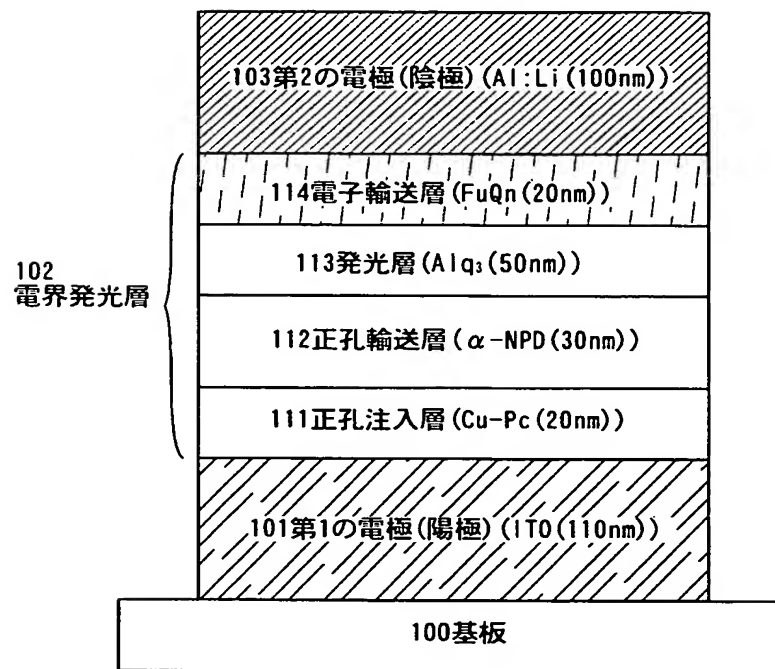
本発明を実施することにより、優れた電子輸送性およびホールブロッキング性を有し、かつ結晶化することなく成膜できるキノキサリン誘導体を得られた。また、上記キノキサリン誘導体を用いて有機半導体素子、およびその一種である電界発光素子を作製することにより、高効率で駆動安定性の高い有機半導体素子、および電界発光素子を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

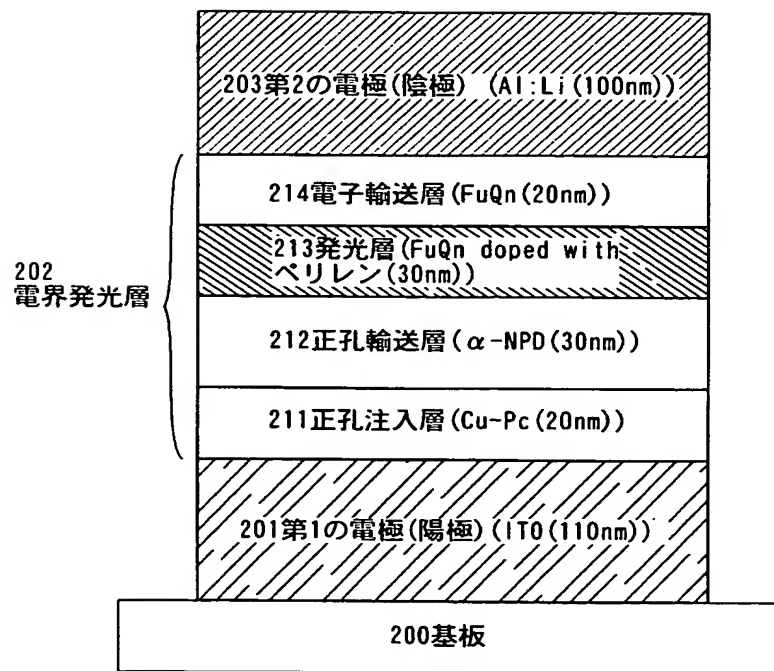
- 【図1】 本発明の電界発光素子の素子構造を説明する図。
- 【図2】 本発明の電界発光素子の素子構造を説明する図。
- 【図3】 本発明の電界発光素子の素子構造を説明する図。
- 【図4】 本発明の電界発光素子の素子構造を説明する図。
- 【図5】 電界発光素子の素子特性を示すグラフ。
- 【図6】 電界発光素子の素子特性を示すグラフ。
- 【図7】 電界発光素子の素子特性を示すグラフ。
- 【図8】 電界発光素子の素子特性を示すグラフ。
- 【図9】 本発明のキノキサリン誘導体のIRスペクトルを示すグラフ。
- 【図10】 本発明のキノキサリン誘導体およびBCP薄膜の表面写真。

【書類名】 図面

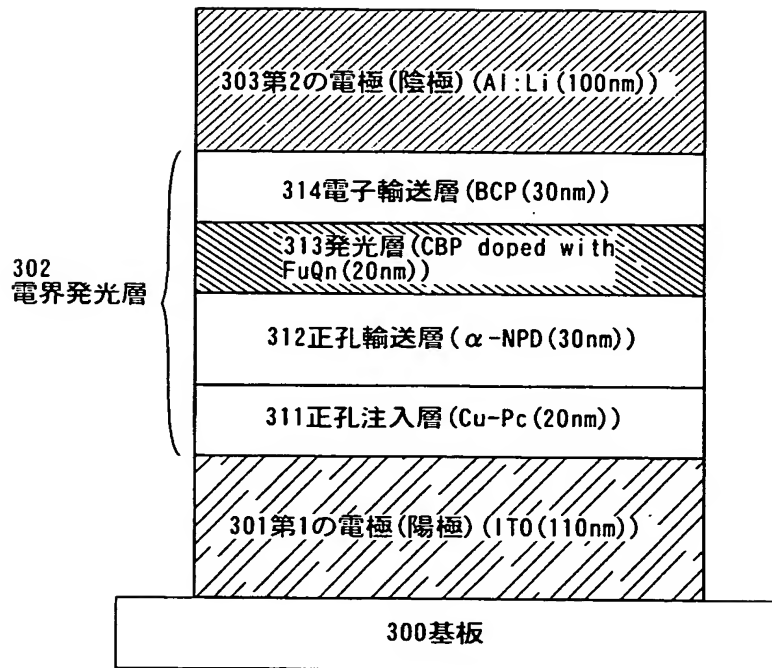
【図 1】



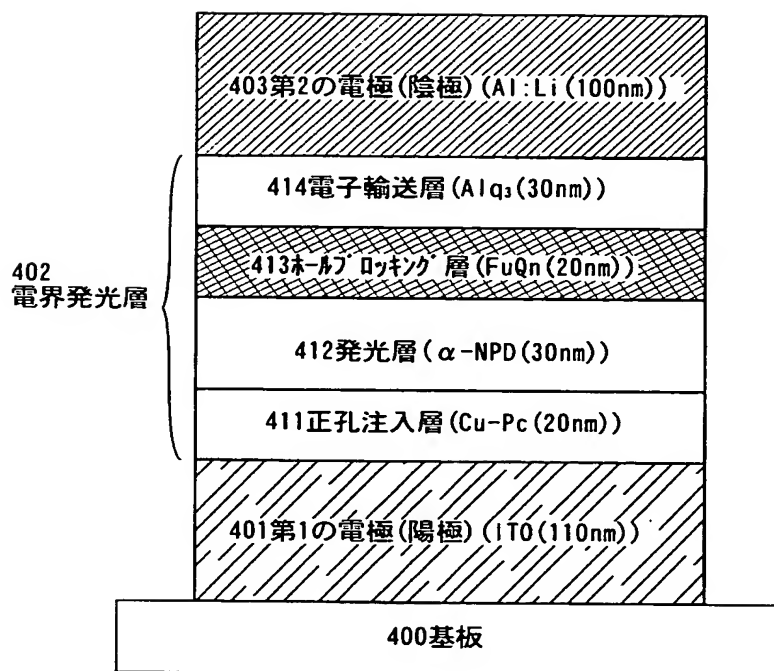
【図 2】



【図3】

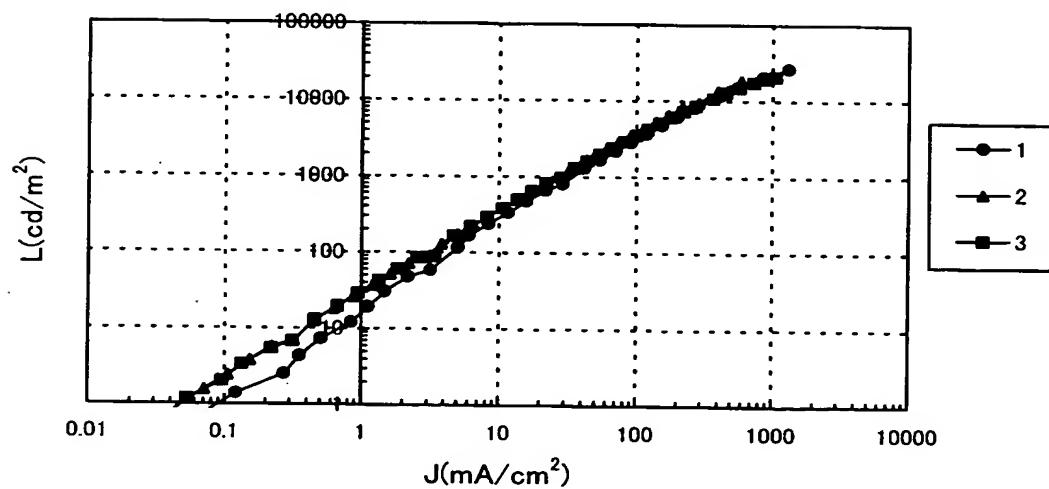


【図 4】

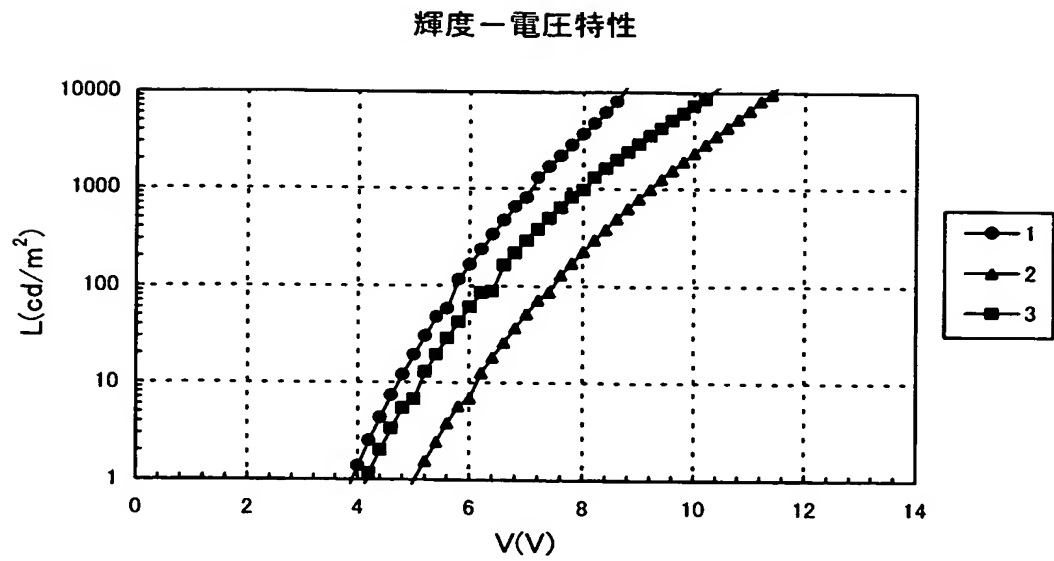


【図 5】

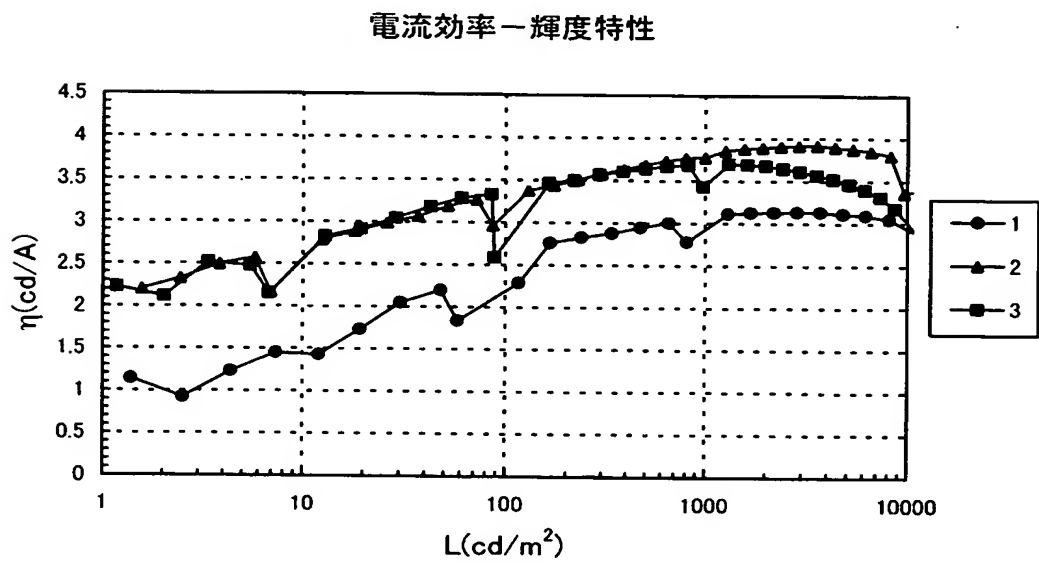
輝度—電流密度特性



【図 6】

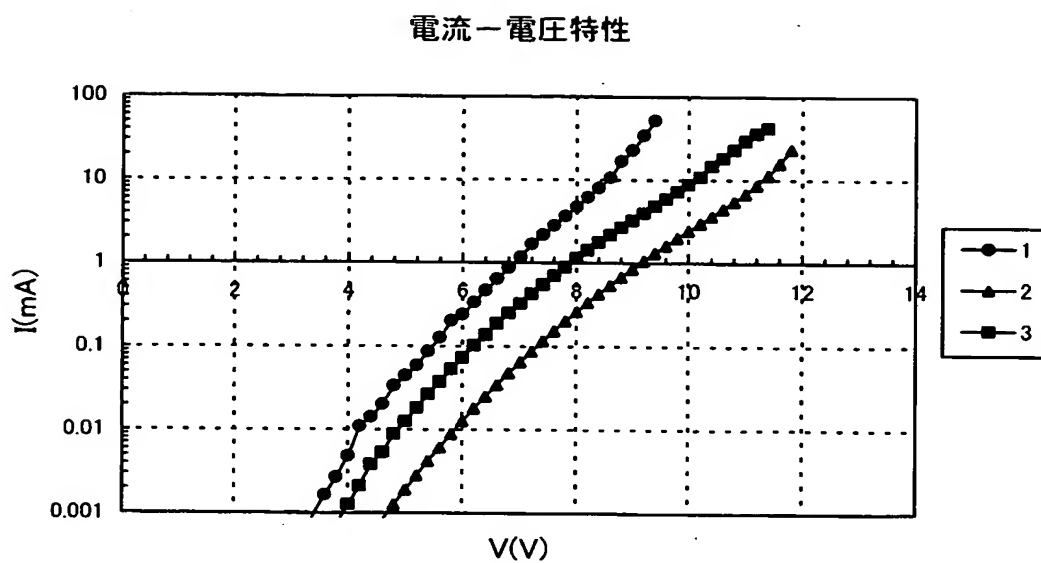


【図 7】

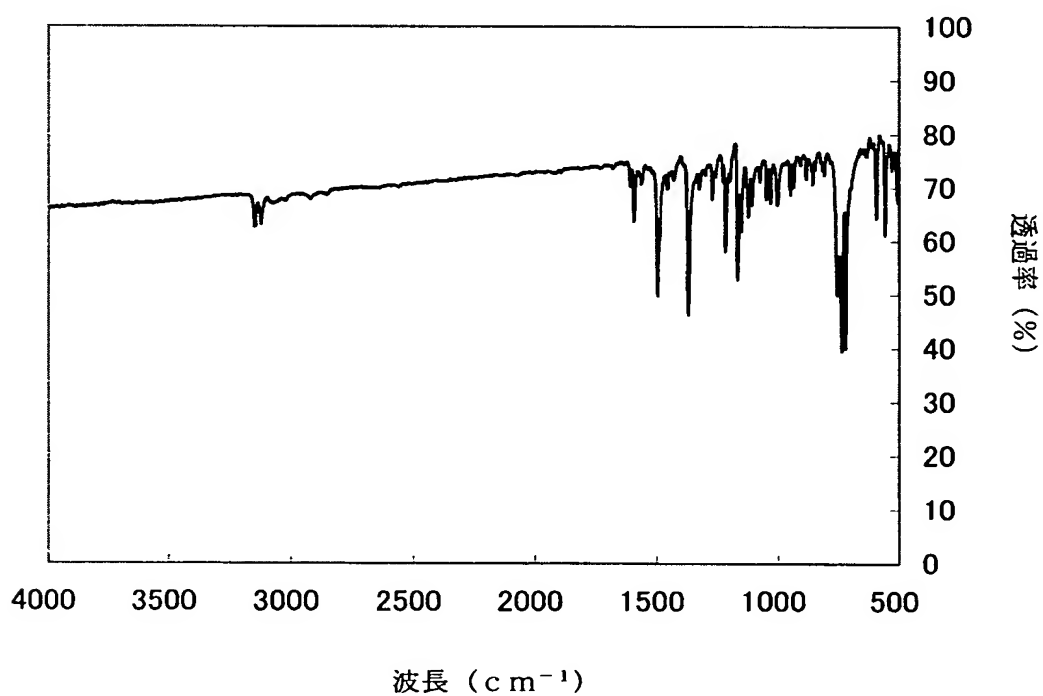




【図 8】

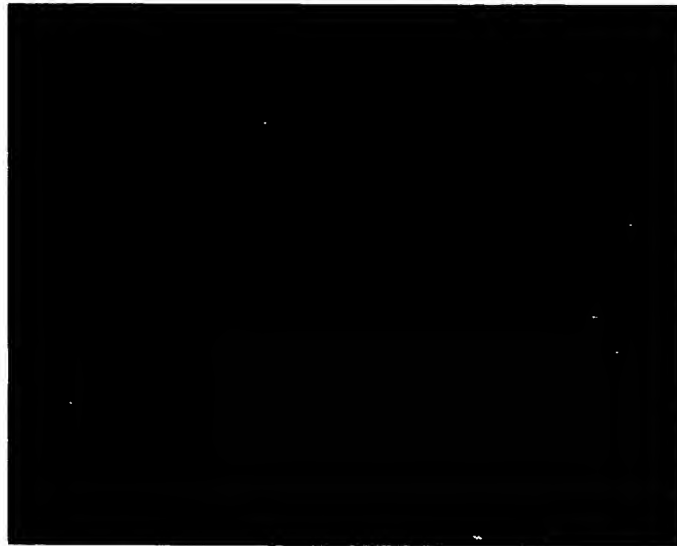


【図 9】

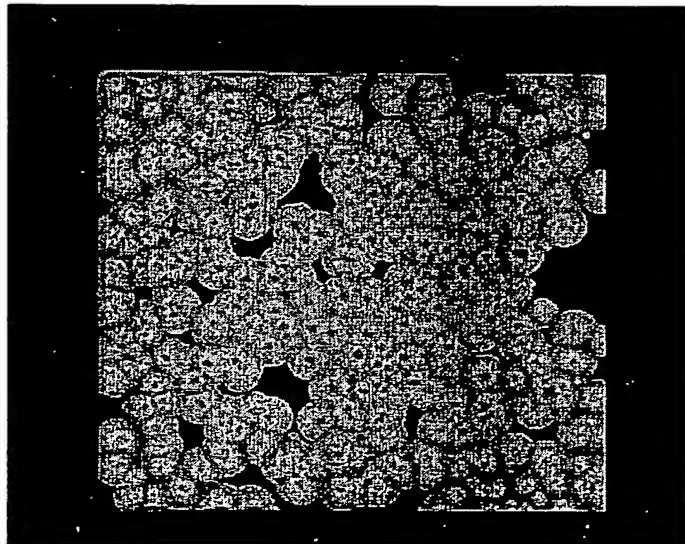


【図 10】

(A)



(B)



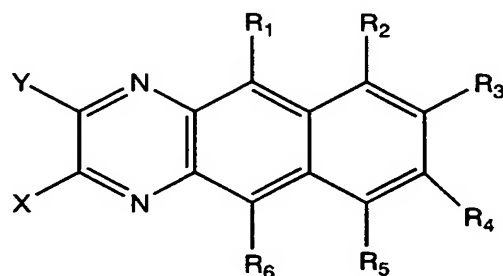
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明では、優れた電子輸送性およびホールブロッキング性を有し、かつ結晶化することなく成膜できるキノキサリン誘導体を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明において、一般式〔化31〕に代表されるキノキサリン誘導体を合成する。

【化31】



（式中、XおよびYは置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、R1～R6は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。）また、上記キノキサリン誘導体を用いたことを特徴とする電界発光素子を含む有機半導体素子を形成する。

特願 2 0 0 2 - 3 2 9 2 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 5 3 8 7 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地

氏 名

株式会社半導体エネルギー研究所